

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 6 月 24 日 (24.06.2004)

PCT

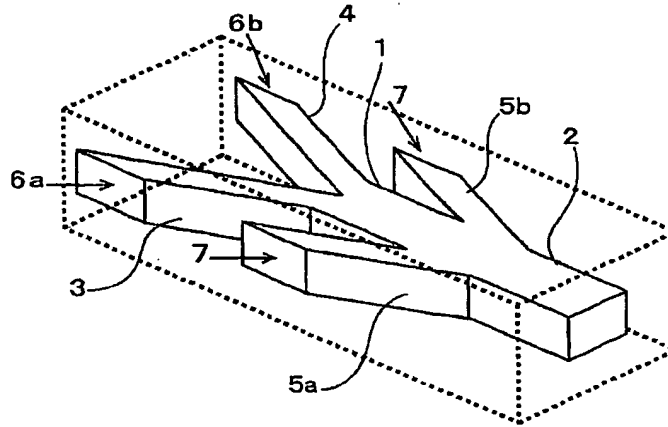
(10) 国際公開番号
WO 2004/052941 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08F 2/32, 2/44 CO., LTD.) [JP/JP]; 〒171-8531 東京都豊島区高田三丁目29番5号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015592
- (22) 国際出願日: 2003 年 12 月 5 日 (05.12.2003) (71) 出願人 および (72) 発明者: 鳥居 徹 (TORII, Toru) [JP/JP]; 〒167-0051 東京都杉並区荻窪4-18-18 Tokyo (JP). 樋口 俊郎 (HIGUCHI, Toshiro) [JP/JP]; 〒224-0006 神奈川県横浜市都筑区荏田東3-4-26 Kanagawa (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 西迫 貴志 (NISAKO, Takasi) [JP/JP]; 〒110-0008 東京都台東区池之端2-3-19-801 エステヴィアン池之端 Tokyo (JP). 滝沢 容一 (TAKIZAWA, Youichi) [JP/JP]; 〒350-1320 埼玉県狭山市広瀬東一丁目13番1号 綜研化学株式会社内 Saitama (JP). 高橋 孝徳 (TAKAHASHI, Takanori) [JP/JP]; 〒350-1320 埼玉県狭山市
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 綜研化学株式会社 (SOKEN CHEMICAL & ENGINEERING

/続葉有/

(54) Title: PROCESS FOR MICROCHANNEL PRODUCTION OF COLORED SPHERICAL GRAIN AND MICROCHANNEL PRODUCTION APPARATUS FOR USE THEREIN

(54) 発明の名称: 着色球状粒子のマイクロチャンネル製造方法及びそれに用いるマイクロチャンネル式製造装置



(57) Abstract: Two-toned monodisperse colored spherical grains useful in, for example, display units such as character, graphic and image displays, especially bichrome spherical grains wherein from the viewpoint of display performance, two hues permit electrically or magnetically reversing display; and a novel process and apparatus for producing the same. In particular, a process for microchannel production, comprising providing colorant continuous phases of different hues (6a, 6b) and spherical granulation dispersion phase (7) which are in O/W or W/O relationship to each other; and in a fluid dispersion medium containing a polymerizable resin component, transferring the colorant continuous phases of different hues (6a, 6b) prepared by dispersing colorant dyes or pigments into first microchannel (1) and continuously or intermittently discharging the same into the spherical granulation dispersion phase (7) flowing at given flow rate (F2, ml/h) through second microchannel (2) so that the polymerizable resin component within the colorant continuous phases of two hues rendered spherical is hardened to thereby form colored spherical polymer grains. Further, there is provided a microchannel production apparatus for use in the process.

(57) 要約: 本発明は、キャラクタ、グラフィック、画像表示等のディスプレイ等に有用の2色に色分けされた単分散性着色球状粒子で、ディスプレイ性の観点から2色相が、電気的、磁性的に反転表示性の2色球状粒子、その新規な

/続葉有/

WO 2004/052941 A1

BEST AVAILABLE COPY



広瀬東一丁目13番1号 綜研化学株式会社内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒141-0031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

製造方法及びその製造装置を提供することを目的とするものであり、本発明は、異なる色相の着色物連続相6a、6bと球状粒子化分散相7とが互いにO/W又はW/O型の関係にあつて、重合性樹脂成分を含有する流動性分散媒中に、着色染料を分散させてなる異なる色相の着色連続相6a、6bを第1マイクロチャンネル1に移送させ、所定の(流速)フローF2 (ml/h)で第2マイクロチャンネル2内に流れる球状粒子化分散相7に連続又は間欠的に吐出させ球状化された2色相の着色物連続相中の重合性樹脂成分を硬化させて着色球状ポリマー粒子を形成させるマイクロチャンネル製造方法、それに用いるマイクロチャンネル式製造装置にある。

明 細 書

着色球状粒子のマイクロチャンネル製造方法及びそれに用いるマイクロチャンネル式製造装置

5

技術分野

本発明は、着色球状粒子の製造方法及び製造装置に関し、より詳細には、キャラクタ材、グラフィック材、画像表示等のディスプレイに有用使されるカラー球状微粒子で、特にそのカラーが1色又は2色以上の多着色相を有し、しかも、粒子径分布の少ない着色

10 球状粒子の新規な製造方法及びその製造装置に関する。

また、本発明は、画像表示装置に用いられ、そのディスプレイ性の観点からこの着色相が2色相であって、電氣的又は磁性的に反転表示性に優れる帯電性又は帯磁性である着色球状粒子の新規な製造方法及びその製造装置に関する。

15 背景技術

近年、多種多様の情報が、記録・保存・伝送・表示として世の中に出力されている。例えば、CRT、PDP及びLCD等による表示（ディスプレイ）として、複写機、ファクシミリ及びプリンター等の電子写真画像による紙（ハードコピー）への記録・保存・表示として、また、携帯電話、DTA等による伝送・表示として、更には、PLDのよ

20 うな帯電性白黒着色粒子を電気泳動させて画像を表示させる等の如くその出力形態も多岐に及んでいる。

このような状況にあつて、電気泳動表示セル内で電氣的に帯電する帯電性着色樹脂微粒子の泳動に係わつて、特許文献1である特開平9-185087号公報、特許文献2である米国特許第3612758号明細書及び特許文献3である特開2001-249

3 6 6号公報には電気泳動表示装置が提案されている。例えば、特許文献3である特開
2 0 0 1-2 4 9 3 6 6号公報には、単純マトリックス駆動による表示コントラストを
可能にさせる電気泳動表示装置が提案され、シリコンオイル、トルエン、キシレン、
高純度石油等の透明有機絶縁液体セルに装填されたポリスチレン、ポリエチレン等の白、
5 黒着色帯電泳動微粒子が記載されている。

また、このような着色樹脂微粒子に係わって、特許文献4である特開2 0 0 1-8 9
5 1 0号公報には、油溶性染料を含有させた平均粒子径0. 5~1 0 0 μm のアクリル
系着色樹脂微粒子が記載され、例えば、(メタ)アクリル系モノマーとスチレン系モノマ
ーとの共重合体からなる着色樹脂微粒子も開示されている。その作製方法として、水系
10 媒体中に分散する乳化重合又は懸濁重合等によって調製された平均粒子径が0. 0 5~
1 μm の(メタ)アクリル系モノマーの(共)重合体、スチレン系(共)重合体、(メタ)
アクリル系モノマーとスチレン系モノマーとの共重合体等のシード粒子に、アルキル基
がメチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、2-エチルヘキシル、ラウリル、
シクロヘキシル、2-ヒドロキシエチル、メトキシエチル、グリシジル等のアクリル系
15 モノマーと油溶性染料とを吸収させて重合させるものである。

また、特許文献5である特開平4-2 4 3 2 6 7号公報には、静電荷像現像用トナー
粒子として粒子径が6~8 μm のスチレンとメチルアクリレート、n-ブチルメタアク
リレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等とのスチレン- (メタ)アクリル系共
重合体の青色、黄色、赤色等の染料含有着色樹脂粒子が記載され、ブローオフ法による
20 その帯電量が、-2 5~-3 0 ($\mu\text{C/g}$) 範囲の帯電特性を発揮する樹脂粒子として
提案されている。また、その作製方法としては、着色剤の染料をアルコール系溶媒に溶
かした系に、シード重合法や懸濁重合法で重合成長させて得られた熱可塑性の樹脂粒子
を添加させて、着色剤を染着させるものである。

また、特許文献6である特開昭6 4-4 2 6 8 3号公報には、粒子回転型ディスプレイ

装置が記載され、開示されている2色に色分けされた表示用回転粒子の製造方法として、ワックスに酸化チタンを添加し、スプレードライヤー法で造粒、分級後、平均粒径50 μm の白色ワックス粒子の半球面に、カーボンブラック分散アルキッド樹脂エナメルをスプレー着色させる。また、ワックスに緑色顔料、赤色顔料、青色顔料をそれぞれ分散
5 させ、造粒、分級して平均粒子径30～150 μm の緑色、青色、赤色のそれぞれ粒子を、RTVゴムに分散させたゴム塊を90℃に加熱しながら遠心力下に色分けさせて、冷却後に薄板状に切ったゴムから色分けされた表示用粒子を回収するものである。

また、特許文献7である特開平11-352421号公報には、PLD等の表示に用いられる2色に色分けされた表示用回転粒子の製造方法として、微小ボールの半球面に
10 真空蒸着法、スパッタ法、化学気相成長法、スピナー塗布方法等の薄膜作製方法を用いて異なる着色層を形成させることが記載されている。

また、特許文献8である特開2000-122103号公報には、マイクロカプセル内にある、回転可能な白黒2色の帯電性電気泳動性着色ボールが記載されている。その2色ボールの製造方法として、白色の二酸化チタンを充填したガラスビーズ及びプラス
15 チックビーズを作製し、次いで、この半球面を黒色材料である硫化アンチモンとフッ化マグネシウムの混合物を真空蒸着させる方法が記載されている。

【特許文献1】特開平9-185087号公報

【特許文献2】米国特許第3612758号明細書

【特許文献3】特開2001-249366号公報

20 【特許文献4】特開2001-89510号公報

【特許文献5】特開平4-243267号公報

【特許文献6】特開昭64-42683号公報

【特許文献7】特開平11-352421号公報

【特許文献8】特開2000-122103号公報

発明の開示

- 以上のような状況下にあつて、従来から、各種の表示デバイスに用いられ、2色相である例えば白黒球状粒子を反転させてディスプレイさせる表示用2色カラー粒子が種々
- 5 提案されている。しかしながら、上述する特許文献4である特開2001-89510号公報及び特許文献5である特開平4-243267号公報には、液状媒体系における乳化重合法等のように膜乳化法により樹脂球状粒子を形成させながら、染料（染料又は顔料）を粒子に内包させて着色させる、単分散性に優れる多数の着色樹脂球状粒子を一工程で製造する方法が提案されているが、何れも単色のカラー樹脂粒子である。
- 10 一方、特許文献7である特開平11-352421号公報及び特許文献8である特開2000-122103号公報に記載する如く、予め作製した白色粒子の半球面をスパッタリングや、真空蒸着法等で黒色成分をコーティングさせる製造方法が提案されている。また、特許文献6である特開昭64-42683号公報に記載する製造方法は、2色相化がスパッタリングや、真空蒸着法等のようにコスト高の傾向になる製造方法ではない
- 15 もの、その粒子化はスプレードライヤー法であつて、周知の如くこの方法で得られる造粒物は粒度幅が大きく分級を要し、歩留まり及び粒子の単分散性も著しく劣るのが一般的である。しかも、提案されている2段工程による2色化も極めて煩雑である等から、何れの提案も未だ十分満足される2色化球状粒子の製造方法ではない。

- そこで、本発明による目的は、キャラクタ材、グラフィック材、特に各種の表示デバ
- 20 イスに用いられる白黒の無彩色や、赤、青、緑、紫及び黄等の有彩色から選ばれる何れか2色又は3色相を有する単分散性に優れる球状着色樹脂粒子を、極めて簡便な製造方法で、しかも、歩留まりよく製造できることを特徴とする着色球状ポリマー粒子の製造方法及びその製造装置を提供することである。

また、本発明による他の目的は、このように製造される着色球状ポリマー粒子が、2

色相着色球状粒子であって、PLD等のディスプレイ装置におけるディスプレイ性の観点から、例えば、電界表示セル内で、又は磁界表示セル内での着色球状粒子の反転表示性に優れる帯電性又は帯磁性に優れる着色球状ポリマー粒子の製造方法及びその製造装置を提供することである。

- 5 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討し、従来からO/W又はW/O型の分散系においてO相又はW相の液滴をそれぞれW相又はO相内に分散させると、それぞれその液滴が変形する際に生ずる界面張力がせん断力として働き、自発的に液滴が球状に形成されることに着目して、O/W型の関係にある分散系で、重合性の樹脂中に青色染料を分散させた流動性のO相を、所定のフロー（流れ）にあるW相に吐出させたと
- 10 ころ、液滴がスムーズに球状になりながら重合して青色に着色された球状粒子に形成されることを見出して、本発明を完成させるに至った。

- 本発明によれば、着色連続相と球状粒子化相とが互いにO/W又はW/O型の関係にあつて、この1色相又は2色相以上の着色連続相が移送する第1マイクロチャンネルから、第2マイクロチャンネル中に流れている流動媒体の球状粒子化相内に、この着色連続相を連続又は間欠的に順次吐出させると、この第2マイクロチャンネル中を流れなが
- 15 らO/W型又はW/O型の関係において、球状化され、重合硬化されて所定の粒径を有する着色球状樹脂粒子に形成させることを特徴とする着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル製造方法を提供する。

- すなわち、本発明によれば、重合性樹脂成分を含有する油性又は水性の流動性媒体中
- 20 に、この媒体に不溶性の着色染料を分散させたO相又はW相である1色相又は2色相以上の着色連続相を第1マイクロチャンネルに移送させる。次いで、この着色連続相を、第2マイクロチャンネル内に流れているW相又はO相の球状粒子化相中に、連続又は間欠的に吐出させる。次いで、このように突出された着色物連続相の吐出物は、O/W又はW/O型の関係において、第2マイクロチャンネル内のW相又はO相中を流されなが

ら順次球状の微粒液滴に変形され、同時又は時間差にその重合性樹脂成分が重合硬化されて着色球状ポリマー粒子に形成される。

そこで、本発明によれば、このようにして製造される着色球状粒子は、上述した着色連続相が一色相である場合には、体積基準で表す平均粒子径が1～400 μm 範囲にある球状ポリマー粒子として、且つその球状ポリマー粒子が、無彩色の白、黒、又は有彩色の赤、青、緑、紫及び黄から選ばれる何れかの単色の着色球状ポリマー粒子が形成される。

また、本発明によれば、このようにして製造される着色球状粒子は、上述した着色連続相が二色相である場合には、体積基準で表す平均粒子径が1～400 μm 範囲にある球状ポリマー粒子として、且つその球状ポリマー粒子が、無彩色の白、黒、又は有彩色の赤、青、緑、紫及び黄から選ばれる何れかの2色相である2着色球状ポリマー粒子が形成される。

更には、本発明によれば、このようにして製造される2着色球状粒子は、その着色連続相の二色相が分相されているので、予め帯電的又は帯磁的にそれぞれ2極性に調整させることができ、容易に、帯電的に又は帯磁的に2極性の2着色球状ポリマー粒子を形成させることができる。

また、本発明によれば、このような単分散性で単色又は2色に色分けられた着色球状ポリマー粒子は、着色連続相と球状粒子化相とが互いにO/W型又はW/O型の関係にあって、O相又はW相である着色連続相が移送される第1マイクロチャンネルと、球状粒子化相のW相又はO相である流動媒体が流れている第2マイクロチャンネルとが設けられ、この第1マイクロチャンネルから着色連続相を、第2マイクロチャンネルの球状粒子化相に吐出させて、所定の粒径を有する着色球状ポリマー粒子を形成させるW相のマイクロチャンネルとO相のマイクロチャンネルを組合わせていることを特徴とする着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置を提供する。

すなわち、本発明による第1の着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置は、第1マイクロチャンネルの液流入端口側には、第1マイクロチャンネル内に2色相の着色連続相を形成させるそれぞれ異なる着色流動媒体を供給させる第3マイクロチャンネルと第4マイクロチャンネルとが所定の交角を形成するように接合されている。

- 5 また、この第3マイクロチャンネルと第4マイクロチャンネルとは、この第1及び第2マイクロチャンネルと同一平面上になるように設けられている。また、油性又は水性の着色連続相を移送させる筒状の第1マイクロチャンネルの液流出端口が、所定のフローF2 (ml/h) で水性又は油性の球状粒子化相が流れる筒状の第2マイクロチャンネルに、球状粒子化相の流れ方向に向かって、鋭角、直角又は鈍角の何れかの交角（又は開
- 10 き角）で接合されていることを特徴とする。

- また、本発明による第2の着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置は、油性又は水性の着色連続相が移送される筒状の第1マイクロチャンネルの液流出端口と、水性又は油性の球状粒子化相が流れる筒状の第2マイクロチャンネルの液流入端口とが、互いに同軸直線方向で連結されている。この第1マイクロチャンネルの液流入端口側
- 15 は、第1マイクロチャンネル内に2色相の着色連続相を形成させるそれぞれ異なる着色流動媒体を供給させる第3マイクロチャンネルと第4マイクロチャンネルとが所定の交角を形成するように接合されている。また、この第3及び第4マイクロチャンネルとは、この第1及び第2マイクロチャンネルと同一平面上になるように設けられている。更には、この第1及び第2マイクロチャンネルの両者が連結している部位近傍の同一面上の両側
- 20 には、着色連続相の移送方向に向かって、互いに鋭角又は直角の何れかの交角（又は開き角）になるように設けられるサイド・マイクロチャンネルから、水性又は油性の球状粒子化相が第2マイクロチャンネルに供給されることを特徴とする。

以上から、本発明によるマイクロチャンネル式製造装置を用いて、本発明による製造方法で色球状ポリマー粒子を製造させると、マイクロチャンネルの流路幅が数百 μm 程度の

極細においては、そこを流れる流体は、粘性が支配的となるためレイノズル数がおおむね1000以下で層流状態になる傾向にある。従って、本発明における第1マイクロチャンネル内に流体を流すと、ほぼ層流状態で移送される傾向にある。このチャンネル内を移送させる本発明における着色物流体を、例えば、2色相に色分けさせた流体でも層流状態

5 態で、すなわち、2色が混ざらない連続相として容易に移送させることができる。このように第1マイクロチャンネル内を移送させる着色連続相のO相又はW相を、W相又はO相として流れる第2マイクロチャンネル内に、吐出させることで、後述する本願発明の実施例による事実からも明らかなように、明確に色分けされた2色又は3色の多色球状樹脂粒子が形成され、しかも、その平均粒子径の分布度が小さい着色球状ポリマー粒子と

10 して形成させることができる（図11を参照）。

図面の簡単な説明

- 図1は、着色球状ポリマー粒子を製造させる本発明による第1のマイクロチャンネル式製造装置例を示す概念図及び着色球状粒子の形成を表す図である。
- 15 図2は、着色球状ポリマー粒子を製造させる本発明による第2のマイクロチャンネル式製造装置例を示す概念図及び着色球状粒子の形成を表す図である。
- 図3は、着色連続相を形成させる一方式例を示す概念図である。
- 図4は、着色球状ポリマー粒子を製造させる本発明によるマイクロチャンネル式製造装置の代表例の概念斜視図を示す。
- 20 図5は、本発明による3色相の着色球状ポリマー粒子を製造させるマイクロチャンネル式製造装置の代表例の概念斜視図を示す。
- 図6は、本発明による着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置による量産例を示す概念斜視図及び平面図である。
- 図7は、本発明による着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置による

他の量産例を示す概念平面図である。

図8は、本発明による着色球状ポリマー粒子を量産させる他のマイクロチャネル式製造装置を示す概念図である。

図9は、本発明による着色球状ポリマー粒子を量産させる他のマイクロチャネル式製造装置を示す概念図である。

図10は、数値制御のシステム図を示す。

図11は、高速度ビデオカメラ撮影による本発明による2色着色球状ポリマー粒子の形成過程を示す。

- 1, 11~14 第1マイクロチャネル
- 10 2, 21~24 第2マイクロチャネル
- 3 第3マイクロチャネル
- 4 第4マイクロチャネル
- 5 a, 5 b サイド・マイクロチャネル
- 6 着色連続相
- 15 6 a, 6 b 単色着色連続相
- 7 着色球状粒子化相
- 10 着色連続相の吐出物
- 12' 2色着色球状ポリマー粒子
- 15 a, 15 b 単色着色連続相の供給口
- 20 30 着色球状粒子の回収槽
- 40 単色着色連続相6 bの供給口
- 55 第5マイクロチャネル
- 60 単色着色連続相6 aの供給口
- 70 球状粒子化相7の供給口

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明による着色球状粒子のマイクロチャネル製造方法、その着色球状粒子及びそのマイクロチャネル式製造装置に係わる実施形態について更に説明する。

- 5 そこで、既に上述した如く、本発明による着色球状粒子のマイクロチャネル製造方法は、2種の流体が混合・分散される系が互いにO/W又はW/O型の関係にあつて、本発明においては、例えば、着色連続相を形成するO相を第1マイクロチャネルに通して、W相として所定のフローF2 (ml/h) の流速で流れている第2マイクロチャネル内に、吐出させると、この球状粒子化相である第2マイクロチャネル内を流れながら
- 10 着色球状ポリマー粒子に形成されることが特徴である。

- また、本発明においては、重合性樹脂成分を含有する流動性媒体中に、この媒体に不溶性の着色染料を分散させてなるO相である着色連続相は、このチャネルのレイノズル数が1000以下であることから移送される流体は、層流状態で移送される傾向にある。特に本発明においては、この着色連続相を明確に異なる二色相を層流下に連続相として第1マイクロチャネル内を移送されることが特徴である。
- 15

- そこで、移送させる着色流動媒体の粘度、表面張力、密度、媒体の液性（極性基）等にもよるが、本発明においては、O相又はW相としての着色物連続相を、第1マイクロチャネル内をフローF1=0.01~10 (ml/h) の流速で、好ましくは0.01~5 (ml/h) の流速で適宜移送又は第2マイクロチャネル内へ吐出させることができる。また、第2マイクロチャネル内を所定のフローF2 (ml/h) で流す球状粒子化相は、吐出される着色連続相が流れながら適宜球状化される範囲で、そのフローF2=1~100 (ml/h) の流速で、好ましくは1~50 (ml/h) の流速で流すことができる。
- 20

本発明において、着色連続相の移送又は吐出フローF1と、球状粒子化相のフローF

2 2 には、後述する実施例に示す事実からも明らかなように、着色球状重合粒子の生成量、その平均粒子径及びその粒子単分散性等が係わっている。従って、両相を形成する例えば、流体粘度、密度、表面張力等の液性との係わりにおいて、好ましくは、F 2 / F 1 なるフロー比を適宜に特定させることができる。

- 5 また、第2マイクロチャネル内に吐出された着色連続相は、吐出・分散・移送中に球状粒子化され、その吐出着色連続相中の重合性樹脂成分を適宜好適に重合硬化させなければならない。本発明においては、球状化後の吐出着色連続相の球状形状は安定しているので、この重合硬化は、必ずしもこの第2マイクロチャネル内を流れる間に、完全に重合硬化されなくても、第2マイクロチャネル系外に設ける着色球状粒子の回収槽であ
10 る別途容器内でのUV照射下及び／又は加熱下に適宜に重合硬化させることもできる。

- そこで、本発明において、着色連続相が、2色に色相を分相させるに用いられる着色材として、無彩色の白および黒の2色、又は有彩色の赤、青、緑、紫及び黄等から選ばれる何れかの2色の分相色相を挙げることができる。このような色相を形成させる染料としては、本発明で好適に使用される後述する重合性樹脂成分を含有する流動性分散
15 媒体に不溶性又は均一に分散される限りにおいて特に限定することなく適宜選んで用いられる。本発明において、好ましくはモノマーより水に溶解し難い油溶性染料であれば適宜好適に使用される。その油溶性染料として、例えば、黒・・・Olesolol Fast Black, BONJET BLACK CW-1, Solvent Black 27Cr(3 価)5%含有, Pigment Black7/水、赤・・・VALIFAST RED 3306, Olesolol Fast RED BL, Solvent RED 8Cr(3 価)5.8%含有、青・・・
20 カヤセットブルー, Solvent Blue 35、黄色・・・VALIFAST YELLOW 4120, Oil Yellow 129, Solvent Yellow 16, Solvent Yellow 33, Disperse Yellow 54、レモン色・・・Piast Yellow 8005、緑・・・Oil Green 502, Opas Green 502, Solvent Green 3、マゼンダ・・・VALIFAST PINK 2310N, Plast RED D-54, Plast RED 8355, Plast RED 8360, Plast Violet 8850, Disperse Violet 28, Solvent RED 149, Solvent RED 49, Solvent RED 52, Solvent RED

218Cr(3価)4%含有、シアン・・・VALIFAST BLUE 2610, VALIFAST BLUE 2606, Oil BLUE 650, Plast BLUE 8580, Plast BLUE 8540, Oil BLUE 5511, Solvent Blue 70 Cu4%含有、オレンジ・・・Oil Orange 201, VALIFAST ORANGE 3210, Solvent Orange 70, カヤセツトオレンジG、ブラウン・・・VALIFAST BROWN 2402, Solvent Yellow 116, Kayaset Flavine
5 FG等を挙げる事ができる。また、例えば、ソルベントブルー、ソルベントレッド、ソルベントオレンジ、ソルベントグリーン、ルモゲンFオレンジ等が挙げられる。また、例えば、クラリン系、ペリレン系、ジシアノビニル系、アゾ系、キノフタロン系、アミノピラゾール系、メチン系、ジシアノイミダゾール系、インドアニリン系、フタロシアニン系等の筆記記録液に通常使用されている染料や、感熱記録紙や感温色材として用い
10 られるロイコ染料や、また、例えば、ローダミンBステアレート(赤色215号)、テトラクロルテトラブROMフルオレセン(赤色218号)、テトラブROMフルオレセン(赤色223号)、スダンIII(赤色225号)、ジブROMフルオレセイン(橙色201号)、ジヨードフルオレセイン(橙色206号)、フルオレセイン(黄色201号)、キノリンエローSS(黄色204号)、キニザリングリーンSS(緑色202号)、アズリンパープルSS(紫色201号)、薬用
15 スカーレット(赤色501号)、オイルレッドXO(赤色505号)、オレンジSS(橙色403号)、エローAB(黄色404号)、エローOB(黄色405号)、スダンブルーB(青色403号)等の化粧品に使用されているタール系染料をも挙げる事ができる。

また、本発明においては、これらの染料の単独又は2種以上を混合させて使用され、また、必要に応じて各種の直接染料、酸性染料、塩基性染料、アゾイック染料、反応性
20 染料、蛍光染料及び蛍光増白剤や、更には(メタ)アクリル系モノマー(A)のモノマーへの分散が可能である。例えば、イエロー顔料としてパーマネントイエローDHG、リオノールイエロー1212B、シムラーファーストイエロー4400、ピグメントイエロー12、マゼンダ顔料としてピグメントレッド57:1、リオノールレッド6B-4290G、イルガイトルビン4BL、ファストゲンスーパーマゼンダRH、シアン顔料としてリオノール

ブルー7027、ファストゲンブルーBB、クロモフタルブルー4GNP、ブラック顔料としてカーボンブラック、ブラックパールズ430、チタンホワイト、ベンガラ、群青等の各種の無機・有機顔料等も使用することができる。また、これらの染料及び顔料（又は染顔料）は、上述する水性又は油性の流動性の着色連続相を形成させる重合性樹脂成分（後述するモノマー）の種類及び着色連続相への分散性、得られる着色粒子の用途、すなわち、複写機、ファクシミリ及びレーザープリンター等の電子写真画像装置や、特に本発明による2色粒子を用いるPLDや他のカラー表示デバイス等における画像表示及び／または印字表示に係わる所望する色調等に応じて適宜選んで使用することができる。

これら着色剤としての染顔料の添加量は、特に限定されるものではなく、また、その着色粒子の用途等によっても所望される色調が異なり、また、上述する着色連続相中の分散性等から、本発明においては、着色連続相中の重合硬化成分である全重合性樹脂成分100重量部当たり、0.1～10重量部で、好ましくは2～8重量部の範囲で適宜好適に添加することができる。

また、本発明において、好ましくは、この2色に分相させた着色連続相の重合性樹脂成分を、互いに異なる正負に帯電する重合性樹脂成分で形成させることができる。得られる2色相を有する球状重合体粒子が、例えば、PLD等の電気泳動性表示セルにディスプレイ用着色球状粒子として用いるには、2色相が正負2極に帯電するような樹脂成分を適宜選んで使用することができる。

そこで、このような観点から、本発明に用いる重合性樹脂成分（又は重合性モノマー）として、下記に種々挙げる重合性モノマーの具体例として示すモノマー種から明らかに、本発明に用いる重合性モノマーの官能基又は置換基の種類によって、既に上述する本発明における帯電性は、それぞれ（－）帯電性と（＋）帯電性を示す傾向にあるモノマー種を挙げるることができる。従って、少なくとも2種以上の複数種のモノマーを本発明における重合性樹脂成分として使用する場合には、その（＋）及び（－）帯電性

を示す傾向を周知のうで、好ましくは、同種帯電性の傾向にあるモノマー同士を複数組合わせて適宜好適に使用することができる。

一方、少なくとも1種の官能基及び／又は置換基を分子内に有する重合性樹脂成分(又は重合性モノマー)において、その官能基又は置換基としては、例えば、カルボニル基、
5 ビニル基、フェニル基、アミノ基、アミド基、イミド基、ヒドロキシル基、ハロゲン基、スルホン酸基、エポキシ基及びウレタン結合等を挙げることができる。本発明においては、このような重合性モノマーにおける官能基又は置換基を有するモノマー種の単独又は2種以上の複数種を組合わせて適宜好適に使用することができる。

そこで、(一) 帯電性の傾向にある重合性モノマーとして、例えば、(メタ) アクリル
10 酸アリールエステル類としては；(メタ) アクリル酸フェニル、(メタ) アクリル酸ベンジル等が挙げられ、ハロゲン基としては；(メタ) アクリル酸-2-クロロエチル等が挙げられ、ニトリル基としては；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられ、エポキシ基含有重合性化合物類としては；(メタ) アクリル酸グリシジル、マレイン酸のモノ及びジグリシジルエステル、フマル酸のモノ及びジグリシジルエステル、クロトン
15 酸のモノ及びジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸のモノ及びジグリシジルエステル、イタコン酸のモノ及びグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸のモノ及びジグリシジルエステル、シトラコン酸のモノ及びジグリシジルエステル、アリルコハク酸のモノ及びグリシジルエステル等のジカルボン酸モノ及びアルキルグリシジルエステル、p-スチレンカルボン酸のアルキルグリシジルエステル等が挙げられ、ヒドロキシ基含有
20 重合性化合物類としては；(メタ) アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸とポリプロピレングリコール又はポリエチレングリコールとのモノエステル、ラクトン類と(メタ) アクリル酸-2-ヒドロキシエチルとの付加物等が挙げられ、フッ素ビニル単量体類としては；(メタ) アクリル酸トリフルオロジメチル、(メタ) アクリル酸-2-トリフルオロメチルエチル、(メ

タ) アクリル酸-2-パーフルオロメチルエチル, (メタ) アクリル酸-2-パーフルオ
ロエチル-2-パーフルオロブチルエチル, (メタ) アクリル酸-2-パーフルオロエチ
ル, (メタ) アクリル酸パーフルオロメチル, (メタ) アクリル酸ジパーフルオロメチル
メチル等のフッ素置換 (メタ) アクリル酸アルキルエステル等が挙げられ、不飽和カル
5 ボン酸類としては; アクリル酸, メタアクリル酸, テトラヒドロフタル酸, イタコン酸,
シトラコン酸, クロトン酸, マレイン酸, フマル酸, イソクロトン酸, ノルボルネンジ
カルボン酸, ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸等が挙
げられ、また、これらの誘導体としての無水マレイン酸, 無水イタコン酸, 無水シトラ
コン酸, テトラヒドロ無水フタル酸, ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン-5,
10 6-ジカルボン酸無水物, 酸ハライド等が挙げられ、有機ケイ素基含有 (メタ) アクリ
ル系単量体類としては; γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられ
る。

また、(ポリ) アルキレングリコールのジアクリル酸エステル類としては; エチレング
リコールのジアクリル酸エステル, ジエチレングリコールのジアクリル酸エステル, ト
15 リエチレングリコールのジアクリル酸エステル, ポリエチレングリコールのジアクリル
酸エステル, ジプロピレングリコールのジアクリル酸エステル, トリプロピレングリコ
ールのジアクリル酸エステル等が挙げられ、また、(ポリ) アルキレングリコールのジメ
タクリル酸エステル類としては; エチレングリコールのジメタクリル酸エステル, ジエ
チレングリコールのジメタクリル酸エステル, トリエチレングリコールのジメタクリル
20 酸エステル, ポリエチレングリコールのジアクリル酸エステル, プロピレングリコール
のジメタクリル酸エステル, ジプロピレングリコールのジメタクリル酸エステル, トリ
プロピレングリコールのジメタクリル酸エステル等を挙げることができる。

また、スチレン系モノマーとしては、例えば、アルキルスチレンとしては; スチレン,
メチルスチレン, ジメチルスチレン, トリメチルスチレン, エチルスチレン, ジエチル

スチレン、トリエチルスチレン、プロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、ヘプチルスチレン及びオクチルスチレン等が挙げられ、ハロゲン化スチレンとしては；フロロスチレン、クロルスチレン、ブロモスチレン、ジブロモスチレン、クロルメチルスチレン等が挙げられ、その他、ニトロスチレン、アセチルスチレン、メトキシスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-スチレンスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。

さらに、官能基を有さない(メタ)アクリル系モノマーとしては；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸オクチル等のアクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等の(メタ)アクリル酸シクロアルキル、アクリル酸イソボルニル等の(メタ)アクリル酸と2環式アルコールとのエステル等が挙げられ、更には、ビニル基を有するモノマーとしては、例えば、フッ素含有ビニルモノマーとしては；パーフロオロエチレン、パーフロオロプロピレン、フッ化ビニリデン等が挙げられ、ケイ素含有ビニル系モノマーとしては；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等が挙げられ、ビニルエステル類としては；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、n-酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、パーサティック酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、p-t-ブチル安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル等が挙げられ、その他としては；塩化ビニリデン、クロロヘキサノールカルボン酸ビニル、 β -メタクロロロイルオキシエチルハイドロジェンフタレート等が挙げられる。

一方、(+)帯電性の傾向にある重合性モノマーとして、例えば、アミド基含有ビニル単量体類としては；メタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メトキシエチルメタクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミド等が挙げられ、アミノ基含有エチレン性不飽和化合物類としては；(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリ

- ル酸アミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチル、メタクリル酸シクロヘキシルアミノエチル等のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル系誘導体類、N-ビニルジエチルアミン、N-アセチルビニルアミン等のビニルアミン系誘導体類、アリルアミン、メタクリルアミン、N-メチルアクリルアミン、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド等のアリルアミン系誘導体、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド等のアクリルアミド系誘導体、p-アミノスチレン等のアミノスチレン類、N-メチロール（メタ）アクリルアミド及びジアセトンアクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド類、6-アミノヘキシルコハク酸イミド、2-アミノエチルコハク酸イミド等が挙げられる。
- 10 また、例えば、（メタ）アクリル酸アミノエチル、（メタ）アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチル、メタクリル酸シクロヘキシルアミノエチル等のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル系誘導体類、N-ビニルジエチルアミン、N-アセチルビニルアミン等のビニルアミン系誘導体類、アリルアミン、メタクリルア
- 15 ミン、N-メチルアクリルアミン、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドなどのアリルアミン系誘導体、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド等のアクリルアミド系誘導体、N-アミノスチレン等のアミノスチレン類、6-アミノヘキシルコハク酸イミド、2-アミノエチルコハク酸イミド等のアミノ基含有エチレン性不飽和結合を有するモノマーが適宜好適に使用することができ
- 20 る。

本発明において、既に上述した第2マイクロチャネルに着色連続相として突出された後の重合性樹脂成分の重合時におけるこのような重合性モノマーを他の共重合モノマーに組合わせて使用する場合には、着色樹脂微粒子に託される所望する帯電性（又は電気泳動性）にもよるが、重量基準で表して、前記帯電性モノマーが、好ましくは全モノマ

一中1～100%の範囲で、更に好ましくは5～100%で、特に好ましくは10～100%の範囲にある重合性モノマーとの共重合体粒子であれば適宜好適に使用されて、所望する帯電性、電気泳動性を発揮する帯電性着色樹脂微粒子を提供することができる。

また、このような本発明による帯電性着色樹脂微粒子が、例えば、電子写真画像装置
5 の電界系で用いられ所望する帯電性の静電着色トナーとして、また、PLD等に用いられて所望する帯電性、電気泳動性を発揮させるためには、その粒子形状も重要であって、既に上述する如く、本発明による製造方法によって得られる着色粒子は、球状で単分散性に優れていることから、粒子表面により均質に帯電させられる略球状の着色球状樹脂粒子である。また、その平均粒子径が体積基準で表して1.0～400 μ mの範囲で、
10 好ましくは、1.0～200 μ mで、更に好ましくは1.0～50 μ mの範囲に適宜調製することができる。また、その平均粒子径のバラツキが著しく低い均質な粒子を適宜調製される。本発明においては、その均斉度をCv値で表して、20%以下、好ましくは、5%以下、更に好ましくは3%以下の単分散粒子である帯電性、電気泳動性に優れた帯電性着色樹脂微粒子を提供することができる。

15 また、このような均斉度の高い本発明による帯電性着色樹脂微粒子の帯電性、又は帯電性で、電気泳動性の傾向を示すその表面帯電量C (μ C/g)は、既に上述した重合性モノマー種及びその組合わせによって、例えば、ブローオフ法による|C|で表される数値が、好ましくは $0.1 \leq |C| \leq 500$ の範囲に、更に好ましくは、 $0.5 \leq |C| \leq 200$ の範囲に、特に好ましくは $1 \leq |C| \leq 100$ の範囲にある帯電性着色樹脂微粒子として適宜提供することができる。
20

また、本発明においては、2色相に分相させた着色連続相を、互いに異なる正負に帯磁させることができる。従来から、通常使用されている磁性体粉を分散させた重合性樹脂成分を用いることで、2色相を有する球状重合体粒子を正負2極に帯磁する単分散性着色球状粒子を提供することができる。

また、本発明において、着色連続相を形成させるに際して、他の添加成分として例えば、重合開始剤が挙げられ、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウリウム等の過酸化物、アソビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等が挙げられる。また、着色・重合時に好ましく用いられる重合開始剤

5 としては、例えば、アゾ系重合開始剤としては、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロポピオニトリル), 2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル), 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル), 2, 2'-アゾビス(2-ジクロプロピルプロピオニトリル), 1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル), ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)等が挙げられる。そこで、

10 これらの重合開始剤は、通常、重合性モノマー100重量部当たり、0.01~5重量部で、好ましくは、0.5~2重量部であれば好適である。

また、本発明において、着色連続相が第2マイクロチャネルにおいて球状化着色粒子が形成させることから、その樹脂成分の重合硬化を適宜UV照射下に重合硬化できる。従って、本発明においては、光重合開始剤を使用することができる。そこで、光重合開

15 始剤として、従来から公知であるアセトフェノン類；例えば、アセトフェノン, 2, 2-ジエトキシアセトフェノン, p-ジメチルアミノアセトフェノン, メトキシアセトフェノン, 2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン, 2-ヒドロキシ-2-シクロヘキシルアセトフェノン、またケトン類；例えば、ベンゾフェノン, 2-クロロベンゾフェノン, p, p'-ジクロロベンゾフェノン, p, p'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン, N, N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン(ミヒラ

20 ーケトン), 4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、また、ベンゾインエーテル類；例えば、ベンゾイン, ベンゾインメチルエーテル, ベンゾインエチルエーテル, ベンゾインイソプロピルエーテル, ベンゾインイソブチルエーテル, ベンジルメチルケタール, ベンゾイルベンゾエート, α -アシロキシム

エステル、チオキサンソン類等を挙げることができ、必要に応じてUV増感剤として、*n*-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-ブチルホスフィン等の添加することができる。

- また、本発明において、適宜加熱下に重合硬化させられ、熱分解型の重合開始剤も使用することができ、例えば、有機パーオキサイド類、有機ハイドロパーオキサイド類、有機パーオキシケタール類及びアゾ化合物類等が挙げられる。有機パーオキサイド類：例えば、ジクミルパーオキサイド、ジ-*tert*-ブチルパーオキサイド、*tert*-ブチルクミルパーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイド、ジベンゾイルパーオキサイド、ジアセチルパーオキサイド、ジデカノイルパーオキサイド、ジイソノナイルパーオキサイド、2-メチルペンタノイルパーオキサイド、また有機ハイドロパーオキサイド類：例えば、*tert*-ブチルハイドロパーオキサイド、クミルハイドロパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジハイドロパーオキシヘキサン、*p*-メタンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、また有機パーオキシケタール類：例えば、1, 1-ビス(*tert*-ヘキシルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(*tert*-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(*tert*-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、またアゾ化合物類：例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビスシクロヘキシルニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート等が挙げられる。これらの重合開始剤は単独でも使用されるが、通常、二種以上を組合わせて使用することができる。

また、本発明において、着色連続相を形成させるに、必ずしも架橋構造を形成させる成分を必要としないが、必要に応じて架橋構造を導入させるため、例えば、2官能性以

上の多官能性モノマーを適宜好適に使用することができる。その多官能性モノマーとして、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、1，1，1-トリスヒドロキシメチルエタンジアクリレート、1，1，1-トリスヒドロキシメチルエタントリアクリレート、1，1，1-トリスヒドロキシメチルプロパントリアクリレート、N-メチロールアクリルアמיד等を挙げるることができる。また、このような多官能性モノマーは、既に上述した重合性モノマー100重量部に対して、通常、0.5～50重量部、好ましくは、1～15重量部で適宜好適に使用することができる。

また、本発明におけるO相の着色連続相には、必要に応じてそれ自体公知のその他の添加剤（配合剤）である、例えば、熱安定剤、導電剤、分散剤、防腐剤、表面張力調整剤、消泡剤、防錆剤、酸化防止剤、近赤外吸収剤、紫外線吸収剤、蛍光剤、蛍光増白剤等をそれ自体公知の処方によって添加・分散させることができる。

以上から、本発明によるマイクロチャンネル式製造装置の概念図を表す図1～図5を参照して、本発明による着色球状粒子のマイクロチャンネル製造方法及びその製造に用いる本発明によるマイクロチャンネル式製造装置の実施形態について以下に説明をする。

本発明による着色球状ポリマー粒子は、既に上述した、例えば、図1に示す本発明による第1のマイクロチャンネル式製造装置及び図2、図4に示す本発明による第2のマイクロチャンネル式製造装置を用いて適宜好適に製造される。その製造工程は、第1マイクロチャンネルに移送される重合性樹脂成分を含有する油性（O相）又は水性（W相）の流動性媒体に不溶性の着色染料を分散させた1色相又は2色相以上の着色連続相を、第2マイクロチャンネル内を流れている水性（W相）又は油性（O相）の球状粒子化相

中に、連続又は間欠的に吐出させる。このように吐出された着色連続相は、互いにO/W又はW/O型の関係において、球状粒子化相を流されながら単分散の着色球状ポリマ一粒子に形成される。

そこで、本発明による第1のマイクロチャンネル式製造装置においては、図1 (a) 及び (b) に示すように、第1マイクロチャンネル1の液流出端口が、第2マイクロチャンネル2と球状粒子化相の流れ方向に対して、交角 $\theta \leq 90^\circ$ 又は $90^\circ < \theta \leq 160^\circ$ の鈍角で接合 (又は連結) させることができる。図1 (a) には、この接合する交角 $\theta_1 = 90^\circ$ である実施例が図示されている。また、図1 (b) には、この接合する交角 $0^\circ < \theta_2 < 90^\circ$ の鋭角で接合する実施例が図示されている。これらの両実施例から明らかなように、何れの第1マイクロチャンネル1内を二色相 [6 a / 6 b] の着色連続相6が移送されて、球状粒子化相7が所定のフローで流れている筒状の第2マイクロチャンネル2内に吐出される。この流れの中で吐出物の着色連続相6は「1 0」→「1 1'」→「1 2'」のように流されながら球状化される。本発明の実施例においては、この接合させる交角 θ を $0^\circ < \theta < 90^\circ$ の範囲で適宜選んで連結させることができる。また、図示されていないが、この交角 θ を $90^\circ < \theta \leq 160^\circ$ の鈍角で接合させて適宜好適に実施することもできる。

第2のマイクロチャンネル式製造装置においては、図2に図示するように、第1マイクロチャンネル1の液流出端口と、所定のフローF (ml/h) で球状粒子化相7が流れている筒状の第2マイクロチャンネル2の液流入端口とが、互いに同軸直線方向に接合されている。この連結部位近傍の同一面上の両側に、第1マイクロチャンネル内の着色連続相6の移送方向に向かって両サイド・マイクロチャンネル5 a と 5 b とが、それぞれ交角 θ_3 及び $\theta_4 = 45 \pm 5 \sim 40^\circ$ の範囲で第2マイクロチャンネル2に接合されている。図2から明らかなように、第1マイクロチャンネル1に移送される二色相 [6 a / 6 b] の着色連続相6が、この接合部位 (又は連結部位) において、両サイド・マイクロ

チャンネル5 aと5 bから供給される球状粒子化相7によって、第1マイクロチャンネル1の先端口（液流出端口）における着色連続相6の吐出物10として両側から供給される球状粒子化相7によって、もぎ取られるように第2マイクロチャンネル2内に吐出され、着色連続相6の球状化物12が形成されている。本発明においては、この交角 $\theta 3$ 及び $\theta 4$ は、好ましく、 $\theta 3 = \theta 4$ の関係にあつて、この交角 $\theta 3$ 及び $\theta 4 = 45 \pm 5 \sim 40^\circ$ の範囲の鋭角として適宜好適に実施することができる。また、図示されてはいないが、この交角 $\theta 3$ 及び $\theta 4$ を直角又は 90° 以上の鈍角として適宜好適に実施させることもできる。

また、本発明においては、既に上述した第1及び第2のマイクロチャンネル式製造装置において、第1マイクロチャンネル1内に二色相[6 a/6 b]なる着色連続相6を移送させるために、第1マイクロチャンネルの液流入端口に、例えば、図3（a）に図示する方式で二色相[6 a/6 b]を供給させる。図3（a）に図示するように、第1マイクロチャンネル1の液流入端口に、第3マイクロチャンネル3と第4マイクロチャンネル4とをV字型を形成するように接合させる。この第3及び第4マイクロチャンネルから異なる色相の6 a及び6 bを第1マイクロチャンネル1へ供給させて第1マイクロチャンネル1内に二色相[6 a/6 b]の着色連続相6を形成させる。この図3（a）に図示する方式においては、V字型を形成する第3マイクロチャンネル3及び第4マイクロチャンネル4は、好ましくは、第1マイクロチャンネル1と同一平面上になるように設けることが好適である。また、この接合部位におけるV字型を形成する交角 $\theta 5 = 90 \pm 80^\circ$ 、好ましくは交角 $\theta 5 = 90 \pm 60^\circ$ の範囲で適宜好適に実施することができる。

また、本発明において、必要に応じて、図3（b）に図示するような方式で、着色連続相供給用のマイクロチャンネル3及び4を設けることができる。図3（b）に図示する方式では、例えば、色相6 bが移送されている第1マイクロチャンネル1の途中部位に

色相 6 b の移送方向に、交角（又は開き角） θ_6 が鋭角の範囲で第 3 マイクロチャンネル 8 を接合させて、この第 3 マイクロチャンネル 8 から色相 6 a を供給させることで、第 1 マイクロチャンネル 1 内に二色相 [6 a / 6 b] の着色連続相 6 を適宜好適に形成・移送させることができる。

- 5 また、本発明においては、上述した第 1 マイクロチャンネル〜第 5 マイクロチャンネル及びサイド・マイクロチャンネルの垂直切断口の形状として、例えば、円形、楕円形及び四角形（正方形、矩形、台形）等を挙げることができる。また、このような形状のマイクロチャンネルを、例えば、ガラス板、プラスチック板等の素材に形成させる微細加工の観点から、好ましくは、垂直切断口の形状が四角形（正方形、矩形）であるマイクロチャンネルを適宜好適に選ぶことができる。そこで、本発明においては、例えば、
10 これらのマイクロチャンネル切断口の矩形（又は長方形）において、その切断口の長辺が 0.5〜500 μm で、その切断口の短辺が 0.5〜500 μm の範囲で適宜選ぶことができるが、好ましくは、それぞれの下限値は 1 μm 以上であることが好適である。

- 以上から、本発明による着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置の代表的な一例を、概念斜視図として図 4 に図示した。図 4 において、第 3 マイクロチャンネル 3 及び第 4 マイクロチャンネル 4 に、それぞれ異なる単色着色連続相 6 a 及び 6 b を供給させ、第 1 マイクロチャンネル 1 内に 2 色相の着色連続相 6 を形成・移送させる。
15 次いで、この着色連続相 [6 a / 6 b] は、この第 1 マイクロチャンネル 1 の端部の両側に設けられているサイド・マイクロチャンネル 5 a 及び 5 b から第 2 マイクロチャンネル 2 に向けて供給される球状粒子化相 7 の流れの中に順次吐出される。
20 ネットワーク

また、図 5 には、第 1 マイクロチャンネル 1 内に移送させる着色連続相 6 が、3 色相である本発明による着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置の代表例が、その概念斜視図として図示されている。図 5 において、第 3 マイクロチャンネル 3 及び第 4 マイクロチャンネル 4 に、それぞれ異なる単色着色連続相 6 a 及び 6 b を供給させ

る。また、第5マイクロチャンネル55から、更に異なる単色着色連続相6cを供給させることで、第1マイクロチャンネル1内には、3色相の着色連続相6を形成・移送せられる。次いで、この着色連続相6[6a/6b/6c]は、この第1マイクロチャンネル1の液流出端口の両側に設けられているサイド・マイクロチャンネル5a及び5bから第2マイクロチャンネル2に向けて供給される球状粒子化相7の流れの中に順次吐出されて、3色相の着色球状粒子が形成される。

また、図6～9には、既に上述した本発明による着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置に係わって、着色球状ポリマー粒子を量産させるマイクロチャンネル式製造装置の代表例が、その概念斜視図及び平面図として図示されている。

10 図6(a)及び(b)によれば、同一平面上において、第1マイクロチャンネル1の4個のチャンネル(11～14)のそれぞれが、同軸直線方向に第2マイクロチャンネル2の4個のチャンネル(21～24)とが接合されている。この一方端である第2マイクロチャンネル2の液流出端口が、着色球状粒子の回収槽30の側面に開口するように設けられている。また、この開口部位は、回収槽30の中心軸方向に向かって、好ま

15 しくは、同一平面上の等間隔状に設ける複数個の着色球状粒子の吐出口となる。また、図6(a)及び(b)から明らかなように、複数個の第1マイクロチャンネル1の一方端である液流入端口には、異なる2色の着色連続相の6a及び6bを供給する第3マイクロチャンネル3及び第4マイクロチャンネル4が設けられている。また、第1マイクロチャンネル1と第2マイクロチャンネル2の接合部位の両側から球状粒子化相7を供給させるサイド・マイクロチャンネル5a及び5bが設けられている。そこで、図6に

20 には、回収槽30への着色球状粒子の吐出口が4個の量産型マイクロチャンネル式製造装置が図示されているが、本発明においては、吐出口を、3～12個を設ける量産型マイクロチャンネル式製造装置を適宜好適に提供することができる。例えば、図7(a)及び(b)には、吐出口が12個を設ける量産型マイクロチャンネル式製造装置の一例が

図示されている。

また、本発明において、図8に図示するような量産型マイクロチャンネル式製造装置を提供することができる。図8から明らかなように、同一平面上に、コンパクトに第1マイクロチャンネル1の両側に密着するように設ける第2マイクロチャンネル2との組合わせの複数組を並列させて設ける量産型マイクロチャンネル式製造装置である。また、本発明においては、図9(a)、(b)及び(c)に概念図として示す装置システムを提供することができる。図9から明らかなように、第1マイクロチャンネルから吐出させた着色連続相を球状化させる球状粒子化相である第2マイクロチャンネルの複数個を横方向に横列させるか[図9(a)及び(b)を参照]、又は縦方向に多段に積層させた[図9(c)を参照]それぞれの各第2マイクロチャンネルに、それぞれ共通するように第1マイクロチャンネルを設けることにより着色球状ポリマー粒子を量産することができる。また、量産をするに際しては、この本発明による着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置に、特に粒子径及び粒子形成数の制御等を、通常の数値制御システム(図10を参照)を組み入れて適宜実施させることができる。

以下に、本発明を実施例により更に説明するが、本発明はこれらの実施例にいささかも限定されるものではない。

(実施例1)

重合性単量体として、ブチルアクリレート100重量部および、トリメチロールプロパントリアクリレート1重量部に、着色剤としてカーボンブラック(三菱化学製MA-100)1重量部をサンドミルを用いて分散させ、ラジカル重合開始剤として過酸化ラウロイル0.5部を溶解させ、着色連続相用反応性溶液Aとした。

次に、イオン交換水100重量部に8%ケン化ポリビニルアルコール(クラレ製; PVA235)1重量部を溶解させたものを水性の流動媒体Bとした。

使用する実験装置は、図1(a)のようなT字に交差するマイクロチャンネル装置を

用いたが第1マイクロチャンネルは、縦0.1mm、横0.1mmで正方形の断面を持った流路で、第2マイクロチャンネルは、縦0.1mm、横0.2mmで長方形の断面を持った流路である。

次に、図1(a)のようなT字型に交差したマイクロチャンネルの第1マイクロチャンネル側より、A溶液を0.1(ml/hr)で第2マイクロチャンネルを50(ml/hr)で流れる流動媒体B中に突出させ、その後、管内径1mmのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)チューブに流しながら、90℃温水浴中を通し重合を行なった。以上の操作により黒色の粒子径のそろったポリマー微粒子が得られた。その粒子径は40μmで、CV値は12%であった。

10 (実施例2)

重合性単量体1として、イソボルニルアクリレート100重量部および、トリメチロールプロパントリアクリレート1重量部に、着色剤としてカーボンブラック(三菱化学製;MA-100)0.3重量部をサンドミルを用いて分散し、UV重合開始剤としてベンゾフェノン0.5部を溶解し、着色連続相用反応性溶液A-1とした。

15 次に重合性単量体2として、イソボルニルアクリレート100重量部および、トリメチロールプロパントリアクリレート1重量部に、着色剤としてチタンホワイト(石原産業製 R-550)0.3重量部をサンドミルを用いて分散させ、UV重合開始剤としてベンゾフェノン0.5部を溶解させ、着色連続相用反応性溶液A-2とした。

次に、イオン交換水100重量部に88%ケン化ポリビニルアルコール1重量部を溶解させたものを水性の流動媒体Bとした。

使用する実験装置は、単量体同士の混合として、図3(a)の装置を用いてA-1およびA-2を合流させ、次に、図1(a)のようなT字型に交差したマイクロチャンネルの第1マイクロチャンネル側より、A溶液を2(ml/hr)で第2マイクロチャンネルを10(ml/hr)で流れる流動媒体B中に突出させ、その後、管内径1mmの

ガラスチューブに流しながら、100Wの高圧水銀灯を用いて100mW/cm²で160秒間紫外線を照射し重合を行なった。

以上の操作により 黒色／白色の粒子径のそろったポリマー微粒子が得られた。その粒子径は160μmで、CV値は5%であった。

5 (実施例3)

重合性単量体1として、イソボルニルアクリレート100重量部および、トリメチロールプロパントリアクリレート1重量部に、着色剤としてカーボンブラック（三菱化学製；MA-100）1重量部をサンドミルを用いて分散させ、熱重合開始剤としてクミルパーオキシネオデカネート0.5部を溶解させ、着色連続相用反応性溶液A-1とした。

次に重合性単量体2として、ブチルアクリレート100重量部および、トリメチロールプロパントリアクリレート1重量部に、着色剤としてチタンホワイト（石原産業製；R-550）1重量部をサンドミルを用いて分散させ、熱重合開始剤としてクミルパーオキシネオデカネート0.5部を溶解させ、着色連続相用反応性溶液A-2とした。

15 次に、イオン交換水100重量部に88%ケン化ポリビニルアルコール1重量部を溶解させたものを水性の流動媒体Bとした。

使用する実験装置は、単量体同士の混合として、図4の装置を用いてA-1およびA-2を合流させ、次に、3本の流路が交差したマイクロチャンネルの真ん中の第1マイクロチャンネルから、A溶液を（1ml/hr）で、その両側の第3および第4マイクロチャンネルを30（ml/hr）で流れる流動媒体B中に吐出させ、その後、管内径1mmのPTFEチューブに流しながら、90℃温水浴中を通し重合を行なった。以上の操作により黒色／白色の粒子径のそろったポリマー微粒子が得られた。その粒子径は100μmで、CV値は2%であった。

(実施例4（部分重合、UV）)

重合性単量体1として、イソボルニルアクリレート100重量部にベンゾフェノン0.2重量部、分子量調節剤としてノルマルドデシルメルカプタン0.5部を添加し、ブラックライトにて20秒間紫外線を照射し、ポリマー分45%、粘度100cPの部分重合物を得た。このものに着色剤としてカーボンブラック（三菱化学製；MA-230）0.3重量部をサンドミルを用いて分散し、UV重合開始剤としてベンゾフェノン0.5部を溶解し、着色連続相用反応性溶液A-1とした。

次に重合性単量体2として、イソボルニルアクリレート100重量部にベンゾフェノン0.2重量部、分子量調節剤としてノルマルドデシルメルカプタン0.5部を添加し、ブラックライトにて20秒間紫外線を照射し、ポリマー分45%、粘度130cPの部分重合物を得た。このものに着色剤としてチタンホワイト（石原産業製；R-820）0.3重量部をサンドミルを用いて分散し、UV重合開始剤としてベンゾフェノン0.5部を溶解し、着色連続相用反応性溶液A-2とした。

次に、イオン交換水100重量部に88%ケン化ポリビニルアルコール1重量部を溶解させたものを水性の流動媒体Bとした。

15 使用する実験装置は、単量体同士の混合として、図3（a）の装置を用いてA-1およびA-2を合流させ、次に、図1（a）のようなT字型に交差したマイクロチャンネルの第1マイクロチャンネル側より、A溶液を0.1（ml/hr）で第2マイクロチャンネルを100ml/hrで流れる流動媒体B中に突出させ、その後、管内径1mmのガラスチューブに流しながら、100Wの高圧水銀灯を用いて100mW/cm²で20 20秒間紫外線を照射し重合を行なった。

以上の操作により黒色／白色の粒子径のそろったポリマー微粒子が得られた。その粒子径は20μmで、CV値は5%であった。

（実施例5）

重合性単量体1として、トリロキシエチルアクリレート100重量部および、トリメ

チロールプロパントリアクリレート1重量部に、着色剤としてカーボンブラック（三菱化学製；MA-100）1重量部をサンドミルを用いて分散させ、熱重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド0.5部を溶解させ、着色連続相用反応性溶液A-1とした。

- 次に重合性単量体2として、パーフロロアルキル（共栄社製；FA-108）100重量部および、トリメチロールプロパントリアクリレート1重量部に、着色剤としてPTFEパウダー5重量部をサンドミルを用いて分散させ、熱重合開始剤としてクミルパーオキシネオデカネート0.5部を溶解させ、着色連続相用反応性溶液A-2とした。

次に、イオン交換水100重量部に88%ケン化ポリビニルアルコール1重量部を溶解させたものを水性の流動媒体Bとした。

- 10 使用する実験装置は、単量体同士の混合として、図3（b）の装置を用いてA-1およびA-2を合流させ、次に、図2のような4本の流路が交差したマイクロチャンネルの真ん中の第1マイクロチャンネル側より、A溶液を0.5（ml/hr）で、その両側の第3及び第4マイクロチャンネルを10（ml/hr）で流れる流動媒体B中に突出させ、その後、管内径1mmのPTFEチューブに流しながら、90℃温水浴中を通し重合を行なった。以上の操作により黒色／白色の粒子径のそろったポリマー微粒子
- 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000 1001 1002 1003 1004 1005 1006 1007 1008 1009 1010 1011 1012 1013 1014 1015 1016 1017 1018 1019 1020 1021 1022 1023 1024 1025 1026 1027 1028 1029 1030 1031 1032 1033 1034 1035 1036 1037 1038 1039 1040 1041 1042 1043 1044 1045 1046 1047 1048 1049 1050 1051 1052 1053 1054 1055 1056 1057 1058 1059 1060 1061 1062 1063 1064 1065 1066 1067 1068 1069 1070 1071 1072 1073 1074 1075 1076 1077 1078 1079 1080 1081 1082 1083 1084 1085 1086 1087 1088 1089 1090 1091 1092 1093 1094 1095 1096 1097 1098 1099 1100 1101 1102 1103 1104 1105 1106 1107 1108 1109 1110 1111 1112 1113 1114 1115 1116 1117 1118 1119 1120 1121 1122 1123 1124 1125 1126 1127 1128 1129 1130 1131 1132 1133 1134 1135 1136 1137 1138 1139 1140 1141 1142 1143 1144 1145 1146 1147 1148 1149 1150 1151 1152 1153 1154 1155 1156 1157 1158 1159 1160 1161 1162 1163 1164 1165 1166 1167 1168 1169 1170 1171 1172 1173 1174 1175 1176 1177 1178 1179 1180 1181 1182 1183 1184 1185 1186 1187 1188 1189 1190 1191 1192 1193 1194 1195 1196 1197 1198 1199 1200 1201 1202 1203 1204 1205 1206 1207 1208 1209 1210 1211 1212 1213 1214 1215 1216 1217 1218 1219 1220 1221 1222 1223 1224 1225 1226 1227 1228 1229 1230 1231 1232 1233 1234 1235 1236 1237 1238 1239 1240 1241 1242 1243 1244 1245 1246 1247 1248 1249 1250 1251 1252 1253 1254 1255 1256 1257 1258 1259 1260 1261 1262 1263 1264 1265 1266 1267 1268 1269 1270 1271 1272 1273 1274 1275 1276 1277 1278 1279 1280 1281 1282 1283 1284 1285 1286 1287 1288 1289 1290 1291 1292 1293 1294 1295 1296 1297 1298 1299 1300 1301 1302 1303 1304 1305 1306 1307 1308 1309 1310 1311 1312 1313 1314 1315 1316 1317 1318 1319 1320 1321 1322 1323 1324 1325 1326 1327 1328 1329 1330 1331 1332 1333 1334 1335 1336 1337 1338 1339 1340 1341 1342 1343 1344 1345 1346 1347 1348 1349 1350 1351 1352 1353 1354 1355 1356 1357 1358 1359 1360 1361 1362 1363 1364 1365 1366 1367 1368 1369 1370 1371 1372 1373 1374 1375 1376 1377 1378 1379 1380 1381 1382 1383 1384 1385 1386 1387 1388 1389 1390 1391 1392 1393 1394 1395 1396 1397 1398 1399 1400 1401 1402 1403 1404 1405 1406 1407 1408 1409 1410 1411 1412 1413 1414 1415 1416 1417 1418 1419 1420 1421 1422 1423 1424 1425 1426 1427 1428 1429 1430 1431 1432 1433 1434 1435 1436 1437 1438 1439 1440 1441 1442 1443 1444 1445 1446 1447 1448 1449 1450 1451 1452 1453 1454 1455 1456 1457 1458 1459 1460 1461 1462 1463 1464 1465 1466 1467 1468 1469 1470 1471 1472 1473 1474 1475 1476 1477 1478 1479 1480 1481 1482 1483 1484 1485 1486 1487 1488 1489 1490 1491 1492 1493 1494 1495 1496 1497 1498 1499 1500 1501 1502 1503 1504 1505 1506 1507 1508 1509 1510 1511 1512 1513 1514 1515 1516 1517 1518 1519 1520 1521 1522 1523 1524 1525 1526 1527 1528 1529 1530 1531 1532 1533 1534 1535 1536 1537 1538 1539 1540 1541 1542 1543 1544 1545 1546 1547 1548 1549 1550 1551 1552 1553 1554 1555 1556 1557 1558 1559 1560 1561 1562 1563 1564 1565 1566 1567 1568 1569 1570 1571 1572 1573 1574 1575 1576 1577 1578 1579 1580 1581 1582 1583 1584 1585 1586 1587 1588 1589 1590 1591 1592 1593 1594 1595 1596 1597 1598 1599 1600 1601 1602 1603 1604 1605 1606 1607 1608 1609 1610 1611 1612 1613 1614 1615 1616 1617 1618 1619 1620 1621 1622 1623 1624 1625 1626 1627 1628 1629 1630 1631 1632 1633 1634 1635 1636 1637 1638 1639 1640 1641 1642 1643 1644 1645 1646 1647 1648 1649 1650 1651 1652 1653 1654 1655 1656 1657 1658 1659 1660 1661 1662 1663 1664 1665 1666 1667 1668 1669 1670 1671 1672 1673 1674 1675 1676 1677 1678 1679 1680 1681 1682 1683 1684 1685 1686 1687 1688 1689 1690 1691 1692 1693 1694 1695 1696 1697 1698 1699 1700 1701 1702 1703 1704 1705 1706 1707 1708 1709 1710 1711 1712 1713 1714 1715 1716 1717 1718 1719 1720 1721 1722 1723 1724 1725 1726 1727 1728 1729 1730 1731 1732 1733 1734 1735 1736 1737 1738 1739 1740 1741 1742 1743 1744 1745 1746 1747 1748 1749 1750 1751 1752 1753 1754 1755 1756 1757 1758 1759 1760 1761 1762 1763 1764 1765 1766 1767 1768 1769 1770 1771 1772 1773 1774 1775 1776 1777 1778 1779 1780 1781 1782 1783 1784 1785 1786 1787 1788 1789 1790 1791 1792 1793 1794 1795 1796 1797 1798 1799 1800 1801 1802 1803 1804 1805 1806 1807 1808 1809 1810 1811 1812 1813 1814 1815 1816 1817 1818 1819 1820 1821 1822 1823 1824 1825 1826 1827 1828 1829 1830 1831 1832 1833 1834 1835 1836 1837 1838 1839 1840 1841 1842 1843 1844 1845 1846 1847 1848 1849 1850 1851 1852 1853 1854 1855 1856 1857 1858 1859 1860 1861 1862 1863 1864 1865 1866 1867 1868 1869 1870 1871 1872 1873 1874 1875 1876 1877 1878 1879 1880 1881 1882 1883 1884 1885 1886 1887 1888 1889 1890 1891 1892 1893 1894 1895 1896 1897 1898 1899 1900 1901 1902 1903 1904 1905 1906 1907 1908 1909 1910 1911 1912 1913 1914 1915 1916 1917 1918 1919 1920 1921 1922 1923 1924 1925 1926 1927 1928 1929 1930 1931 1932 1933 1934 1935 1936 1937 1938 1939 1940 1941 1942 1943 1944 1945 1946 1947 1948 1949 1950 1951 1952 1953 1954 1955 1956 1957 1958 1959 1960 1961 1962 1963 1964 1965 1966 1967 1968 1969 1970 1971 1972 1973 1974 1975 1976 1977 1978 1979 1980 1981 1982 1983 1984 1985 1986 1987 1988 1989 1990 1991 1992 1993 1994 1995 1996 1997 1998 1999 2000 2001 2002 2003 2004 2005 2006 2007 2008 2009 2010 2011 2012 2013 2014 2015 2016 2017 2018 2019 2020 2021 2022 2023 2024 2025 2026 2027 2028 2029 2030 2031 2032 2033 2034 2035 2036 2037 2038 2039 2040 2041 2042 2043 2044 2045 2046 2047 2048 2049 2050 2051 2052 2053 2054 2055 2056 2057 2058 2059 2060 2061 2062 2063 2064 2065 2066 2067 2068 2069 2070 2071 2072 2073 2074 2075 2076 2077 2078 2079 2080 2081 2082 2083 2084 2085 2086 2087 2088 2089 2090 2091 2092 2093 2094 2095 2096 2097 2098 2099 2100 2101 2102 2103 2104 2105 2106 2107 2108 2109 2110 2111 2112 2113 2114 2115 2116 2117 2118 2119 2120 2121 2122 2123 2124 2125 2126 2127 2128 2129 2130 2131 2132 2133 2134 2135 2136 2137 2138 2139 2140 2141 2142 2143 2144 2145 2146 2147 2148 2149 2150 2151 2152 2153 2154 2155 2156 2157 2158 2159 2160 2161 2162 2163 2164 2165 2166 2167 2168 2169 2170 2171 2172 2173 2174 2175 2176 2177 2178 2179 2180 2181 2182 2183 2184 2185 2186 2187 2188 2189 2190 2191 2192 2193 2194 2195 2196 2197 2198 2199 2200 2201 2202 2203 2204 2205 2206 2207 2208 2209 2210 2211 2212 2213 2214 2215 2216 2217 2218 2219 2220 2221 2222 2223 2224 2225 2226 2227 2228 2229 2230 2231 2232 2233 2234 2235 2236 2237 2238 2239 2240 2241 2242 2243 2244 2245 2246 2247 2248 2249 2250 2251 2252 2253 2254 2255 2256 2257 2258 2259 2260 2261 2262 2263 2264 2265 2266 2267 2268 2269 2270 2271 2272 2273 2274 2275 2276 2277 2278 2279 2280 2281 2282 2283 2284 2285 2286 2287 2288 2289 2290 2291 2292 2293 2294 2295 2296 2297 2298 2299 2300 2301 2302 2303 2304 2305 2306 2307 2308 2309 2310 2311 2312 2313 2314 2315 2316 2317 2318 2319 2320 2321 2322 2323 2324 2325 2326 2327 2328 2329 2330 2331 2332 2333 2334 2335 2336 2337 2338 2339 2340 2341 2342 2343 2344 2345 2346 2347 2348 2349 2350 2351 2352 2353 2354 2355 2356 2357 2358 2359 2360 2361 2362 2363 2364 2365 2366 2367 2368 2369 2370 2371 2372 2373 2374 2375 2376 2377 2378 2379 2380 2381 2382 2383 2384 2385 2386 2387 2388 2389 2390 2391 2392 2393 2394 2395 2396 2397 2398 2399 2400 2401 2402 2403 2404 2405 2406 2407 2408 2409 2410 2411 2412 2413 2414 2415 2416 2417 2418 2419 2420 2421 2422 2423 2424 2425 2426 2427 2428 2429 2430 2431 2432 2433 2434 2435 2436 2437 2438 2439 2440 2441 2442 2443 2444 2445 2446 2447 2448 2449 2450 2451 2452 2453 2454 2455 2456 2457 2458 2459 2460 2461 2462 2463 2464 2465 2466 2467 2468 2469 2470 2471 2472 2473 2474 2475 2476 2477 2478 2479 2480 2481 2482 2483 2484 2485 2486 2487 2488 2489 2490 2491 2492 2493 2494 2495 2496 2497 2498 2499 2500 2501 2502 2503 2504 2505 2506 2507 2508 2509 2510 2511 2512 2513 2514 2515 2516 2517 2518 2519 2520 2521 2522 2523 2524 2525 2526 2527 2528 2529 2530 2531 2532 2533 2534 2535 2536 2537 2538 2539 2540 2541 2542 2543 2544 2545 2546 2547 2548 2549 2550 2551 2552 2553 2554 2555 2556 2557 2558 2559 2560 2561 2562 2563 2564 2565 2566 2567 2568 2569 2570 2571 2572 2573 2574 2575 2576 2577 2578 2579 2580 2581 2582

A-2とした。

次に、イオン交換水100重量部に88%ケン化ポリビニルアルコール1重量部、および、ヘキサメチレンジアミンを溶解させたものを水性の流動媒体Bとした。

使用する実験装置は、単量体同士の混合として、図3(a)の装置を用いてA-1およびA-2を合流させ、次に、図1(a)のようなT字型に交差したマイクロチャンネルの第1マイクロチャンネル側より、A溶液を5 (ml/hr) で第2マイクロチャンネルを100 (ml/hr) で流れる流動媒体B中に突出させ、その後、攪拌機付の小型ガラス容器に入れ、水浴を使って80℃で30分硬化させた。以上の操作により黒色/白色の粒子径のそろったポリマー微粒子が得られた。その粒子径は100 μmで、C
10 V値は20%であった。

(実施例7)

図6に図示する量産型マイクロチャンネル式製造装置（なお、第1及び第2マイクロチャンネル、サイド・マイクロチャンネル等の流路幅115 μm、流路深さ37.5 μmである）を用いて、白黒2色相の着色球状粒子を量産させた。着色連続相の2色相は、
15 それぞれ、イソボニルアクリレートのモノマー媒体中に、それぞれ酸化チタン（R-820）20%分散及びカーボンブラック10%分散させた単色着色連続相を用いて、2色着色連続相を形成させ、それぞれ着色連続相を0.05 (ml/hr)、球状粒子化相を1 (ml/hr) で供給させて、4個の吐出口から回収槽に連続させて平均粒子径80 μmの白黒2色相の着色球状粒子を量産させることができた。

20

産業上の利用可能性

以上から、O/W又はW/O型の関係にある着色連続相と球状粒子化相とを、複数個のマイクロチャンネルを組合わせてなる本発明によるマイクロチャンネル式製造装置を用いることで、平均粒子径が1~400 μmの範囲にあつて、しかも、単分散性に優れ

る1色相又は2色相又は3色相の着色球状樹脂粒子を提供することができる。

また、本発明によれば、容易に量産性を発揮するマイクロチャンネル式製造装置を提供できるので、複写機、ファクシミリ及びレーザープリンター等の電子写真画像装置や、特に2着色球状粒子として用いれば、PLDや他のカラー表示デバイス等における画像表示及び／又は印字表示に係わる所望する色調の球状カラー粒子を提供することができる。

請求の範囲

1. 着色連続相と球状粒子化相とが互いにO/W型又はW/O型の関係にあ
って、前記着色連続相が移送される第1マイクロチャンネルから、第2マイクロチャン
5 ネルに流れる流動媒体の前記球状粒子化相内に1色又は2色以上の前記着色連続相を順
次吐出させて形成させる着色球状ポリマー粒子の製造方法において、
重合性樹脂成分を含有する油性又は水性の流動性媒体中に、この媒体に不溶性の着色
染料を含有する前記着色連続相を、前記第1マイクロチャンネルに移送させ、
次いで、前記着色連続相を、前記第2マイクロチャンネル内を流れる水性又は油性の
10 前記球状粒子化相中に、連続又は間欠的に順次吐出させ、
次いで、前記球状粒子化相中に吐出される吐出物が、球状粒子化相中で順次球状化さ
れながら前記重合性樹脂成分を重合硬化させることを特徴とする着色球状ポリマー粒子
のマイクロチャンネル製造方法。
- 15 2. 前記重合性樹脂成分の重合硬化を、UV照射下及び／又は加熱下に行う
ことを特徴とする請求項1に記載の着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル製造方
法。
3. 前記第1マイクロチャンネル内には、異なる2色又は3色の染料が分
20 相する前記着色連続相を形成させ、次いで前記球状粒子化相中に吐出させ、順次2色又
は3色相を有する着色球状重合粒子にすることを特徴とする請求項1又は2に記載の着
色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル製造方法。
4. 前記着色連続相を、無彩色の白、黒又は有彩色の赤、青、緑、紫及び黄

から選ばれる何れかの2色又は3色に分相させることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル製造方法。

5. 2色に分相させる前記着色連続相の前記重合性樹脂成分を、互いに異なる正負に帯電する重合性モノマーで形成させ、得られる2色相を有する前記球状重合体粒子を正極及び／又は負極の帯電性にすることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載の着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル製造方法。

6. 2色に分相させる前記着色連続相を、互いに異なる正負に帯磁する磁性体粉を分散させた前記重合性樹脂成分で形成させ、得られる2色相を有する前記球状重合体粒子を正極及び／又は負極の帯磁性にすることを特徴とする請求項1～5の何れかに記載の着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル製造方法。

7. 体積基準で表される平均粒子径が1～400 μ mの範囲にあつて、且つ前記平均粒子径の分布度が、相対標準偏差値で表して5%以下になるように球状粒子化させることを特徴とする請求項1～6の何れかに記載の着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル製造方法。

8. 重合性樹脂成分を含有する油性又は水性の流動性媒体中に、この媒体に不溶性の着色染料を含有する着色連続相と球状粒子化相とが互いにO/W又はW/O型の関係にあつて、前記着色連続相が移送される第1マイクロチャンネルから、第2マイクロチャンネル内を流れる水性又は油性の前記球状粒子化相中に、前記着色連続相を連続又は間欠的に吐出させて、着色球状ポリマー粒子を形成させるマイクロチャンネル式製造装置において、

前記第1マイクロチャンネルの液流入端口側には、第1マイクロチャンネル内に2色相の前記着色連続相を形成させるそれぞれ異なる着色流動媒体を供給させる第3マイクロチャンネルと第4マイクロチャンネルとが所定の交角を形成するように接合され、且つ前記第3と第4マイクロチャンネルとは、前記第1マイクロチャンネルと第2マイクロチャンネルと同一平面上になるように設けられ、

且つ前記着色連続相を移送させる筒状の前記第1マイクロチャンネルの液流出端口側が、前記球状粒子化相が流れる筒状の前記第2マイクロチャンネルに、前記球状粒子化相の流れ方向に向かって鋭角、直角及び鈍角の何れかの交角で接合されていることを特徴とする着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置。

10

9. 重合性樹脂成分を含有する油性又は水性の流動性媒体中に、この媒体に不溶性の着色染料を含有する着色連続相と球状粒子化相とが互いにO/W又はW/O型の関係にあつて、前記着色連続相が移送される第1マイクロチャンネルから、第2マイクロチャンネル内を流れる水性又は油性の前記球状粒子化相中に、前記着色連続相を連続又は間欠的に吐出させて、着色球状ポリマー粒子を形成させるマイクロチャンネル式製造装置において、

前記着色連続相を移送させる筒状の前記第1マイクロチャンネルの液流出端口と、前記球状粒子化相が流れる筒状の前記第2マイクロチャンネルの液流入端口とが、互いに同軸直線方向に接合され、

20 前記第1マイクロチャンネルの液流入端口側には、第1マイクロチャンネル内に2色相の前記着色連続相を形成させるそれぞれ異なる着色流動媒体を供給させる第3マイクロチャンネルと第4マイクロチャンネルとが所定の交角を形成するように接合され、且つ前記第3と第4マイクロチャンネルとは、前記第1マイクロチャンネルと第2マイクロチャンネルと同一平面上になるように設けられ、

且つ前記接合部位近傍の同一平面上の両側に、前記第1マイクロチャンネル内の前記着色連続相の移送方向に向かって互いに鋭角又は直角の何れかの交角になるように前記球状粒子化相の供給用又は供給・循環用のサイド・マイクロチャンネルが設けられていることを特徴とする着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置。

5

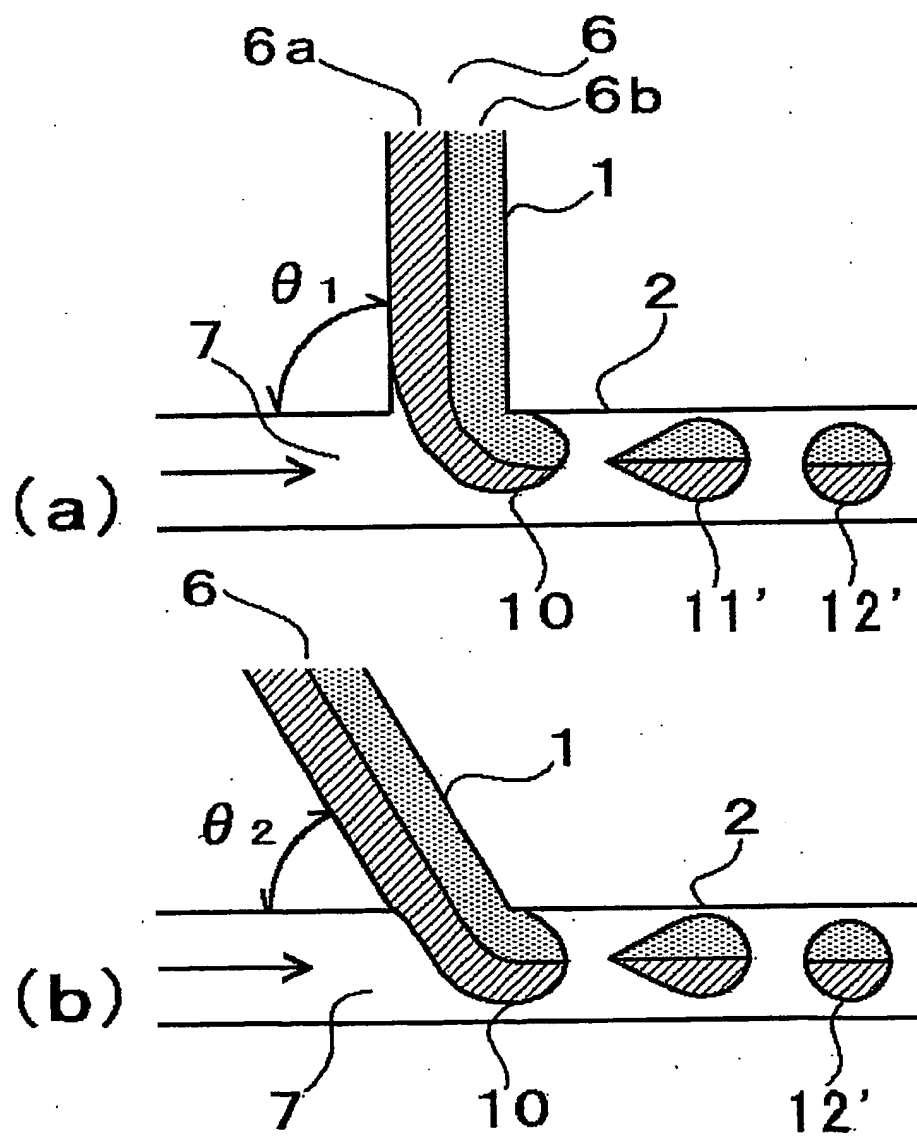
10 10. 前記第1マイクロチャンネル内に2色相の前記着色連続相を形成させるそれぞれ異なる着色流動媒体を供給させる前記第3マイクロチャンネルと前記第4マイクロチャンネルとが両側から接合されている接合部位に、更に異なる1色相の着色連続相を形成させる第5マイクロチャンネルが前記第一マイクロチャンネルの液流入端口に接合されていることを特徴とする請求項8又は9に記載する着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置。

15 11. 前記第1マイクロチャンネルに同軸直線方向に連結する前記第2マイクロチャンネルの液流出端口が、球状粒子の回収槽の中心軸方向に向かって、同一平面の等間隔状に複数個の吐出口として前記回収槽の側面に設けられていることを特徴とする請求項8～10の何れかに記載する着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置。

20 12. 請求項8～11の何れかに記載する製造装置を用いて、粒子径測定装置及び前記第1マイクロチャンネル及び前記第2マイクロチャンネルの流量を制御する機構を備え、粒子径を一定に形成させる制御システムを設けることを特徴とする着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置。

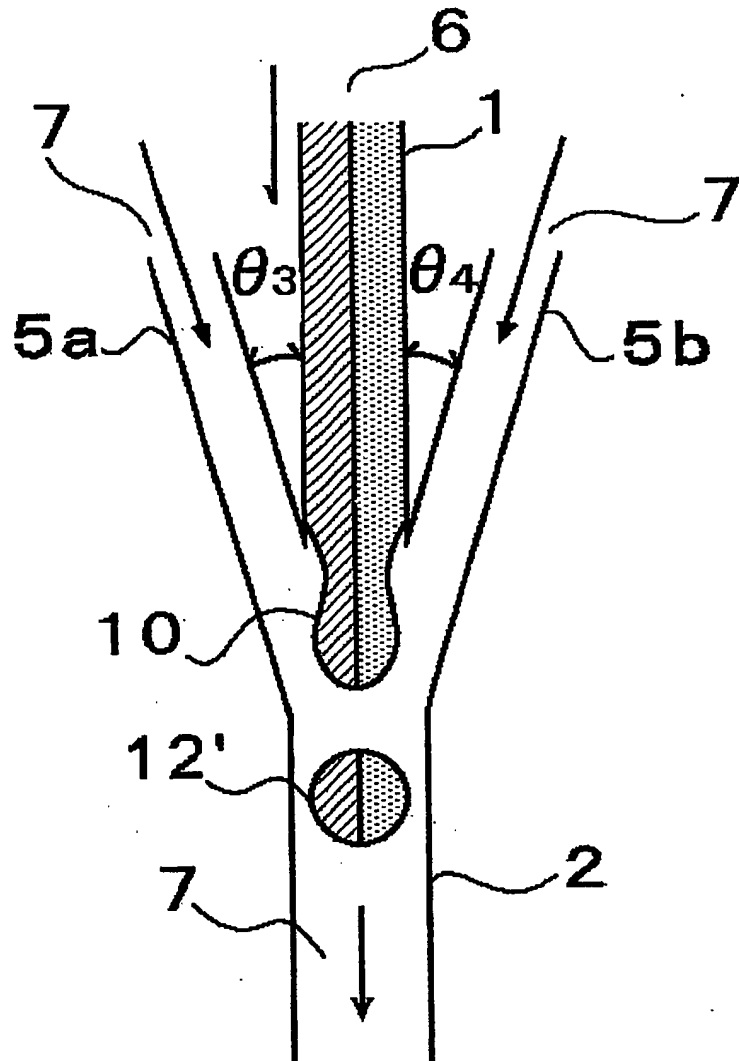
1 / 11

1



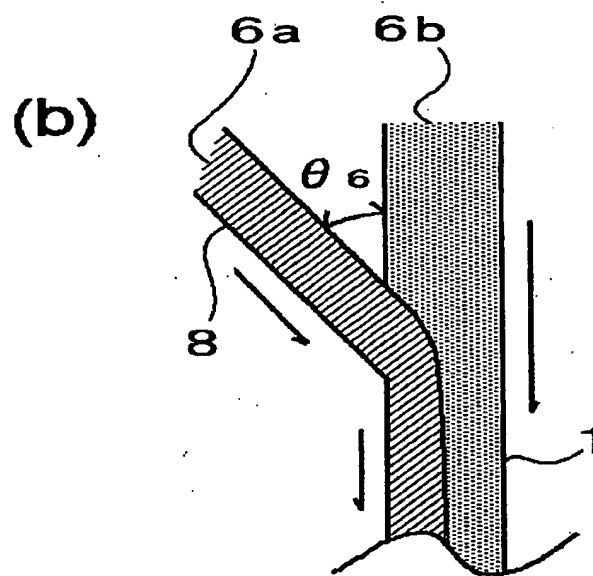
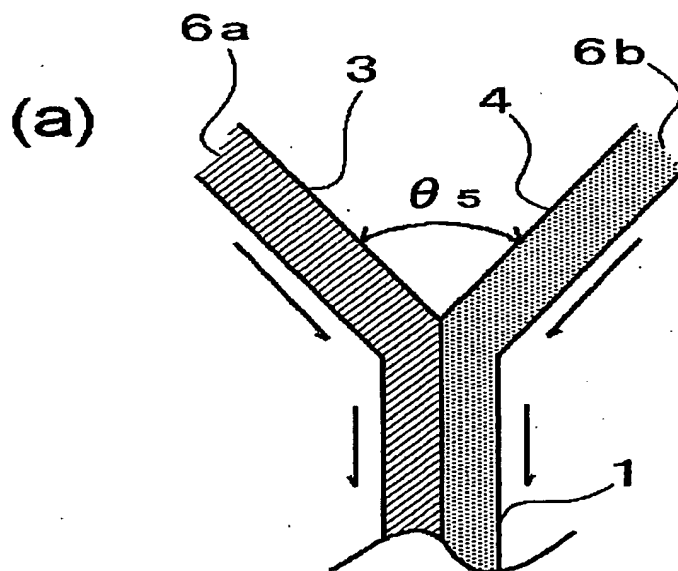
2 / 1 1

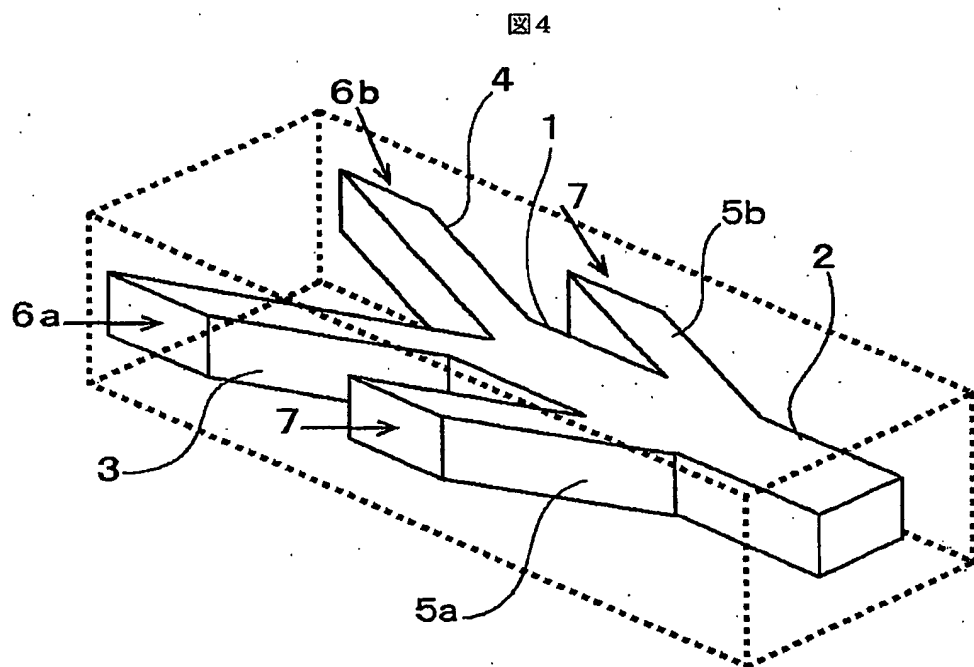
図 2



3/11

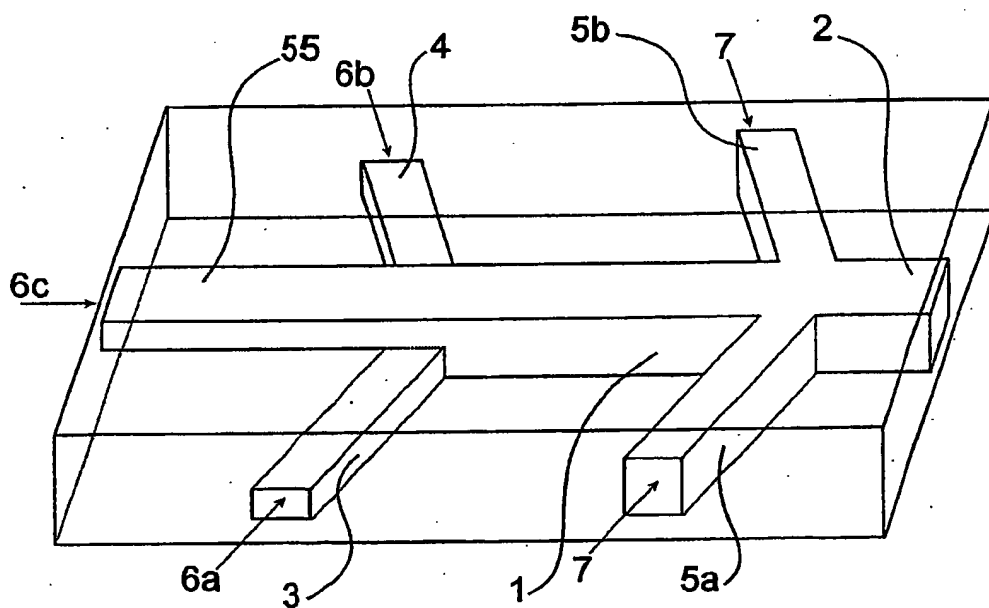
図 3





5 / 1 1

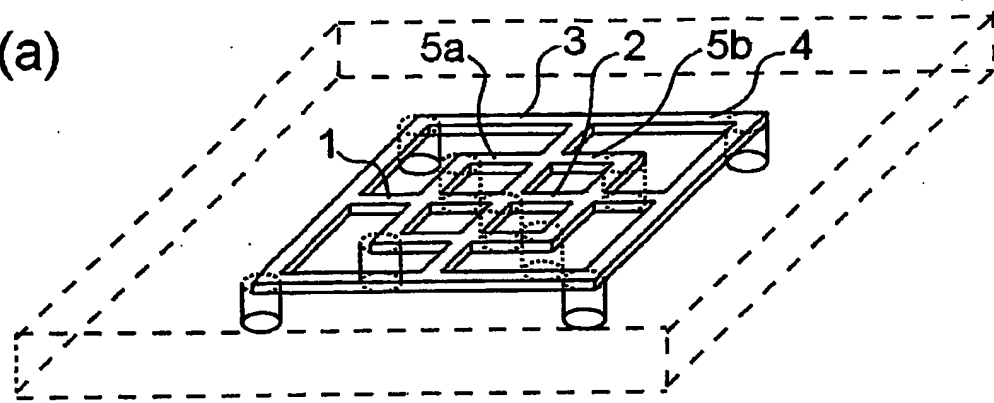
図5



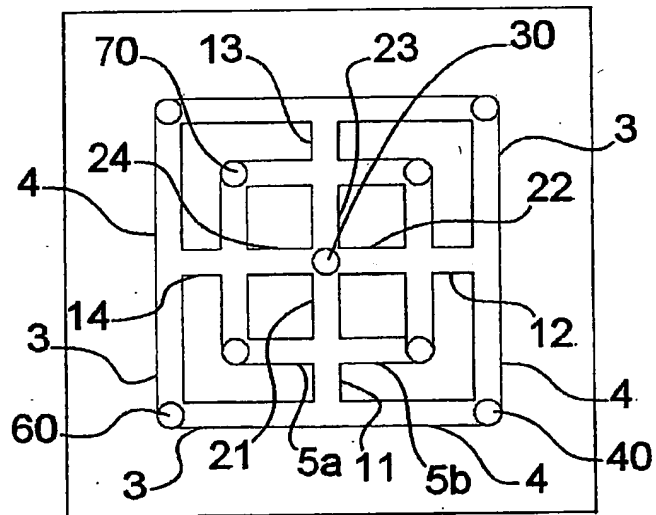
6 / 1 1

図 6

(a)



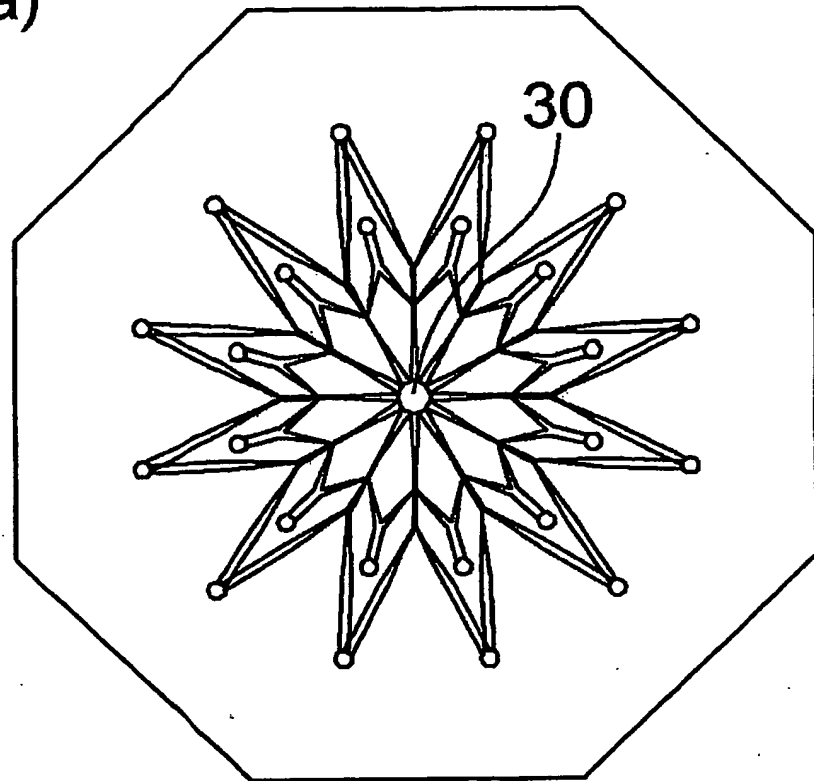
(b)



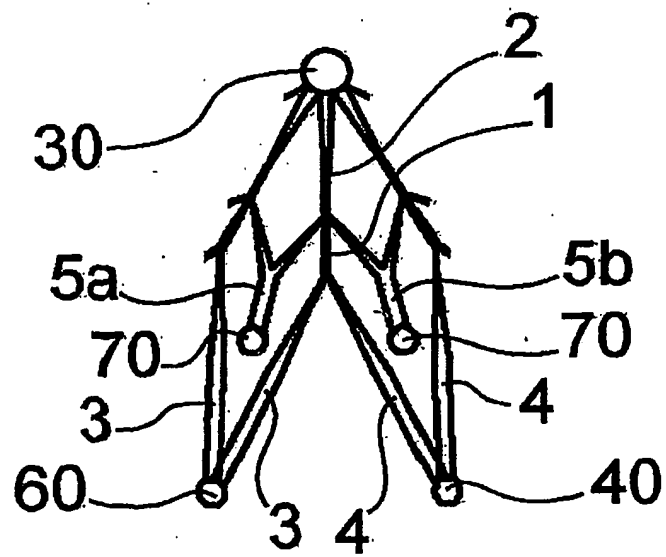
7 / 11

図 7

(a)

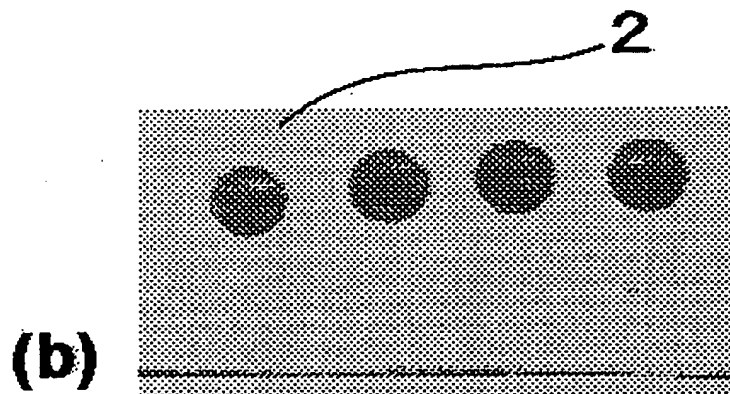
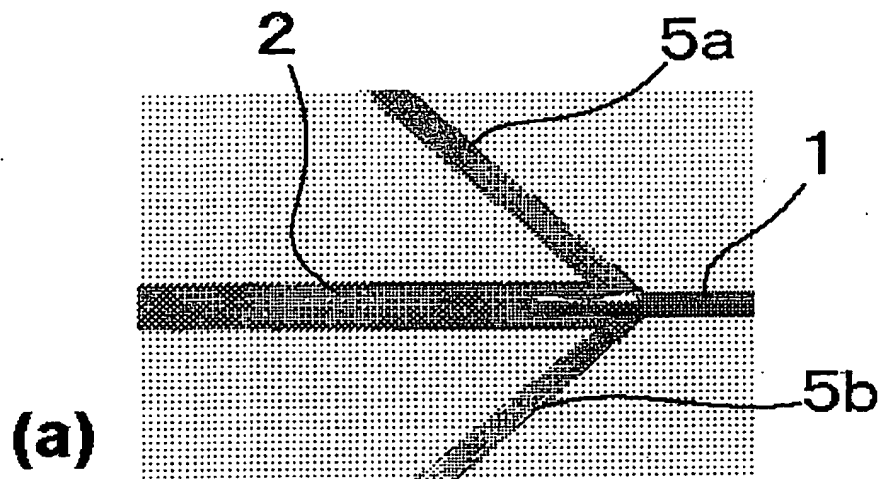


(b)



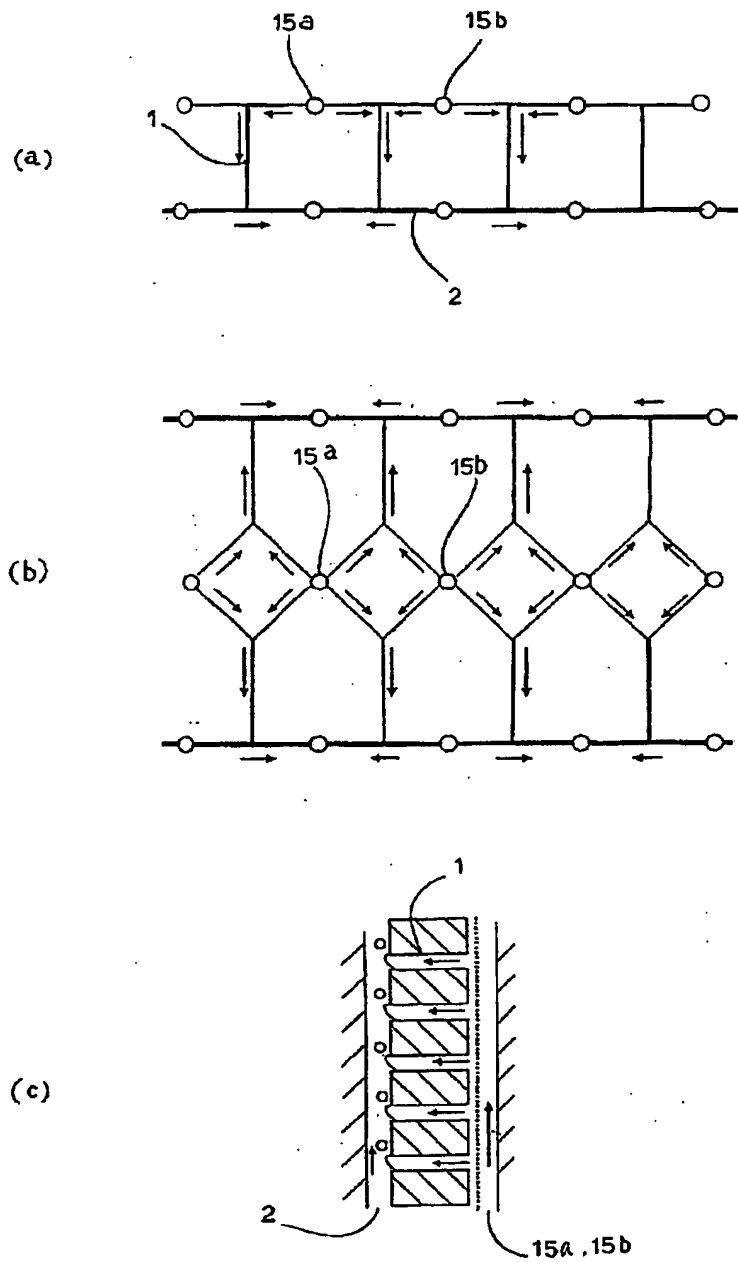
8 / 11

図 8



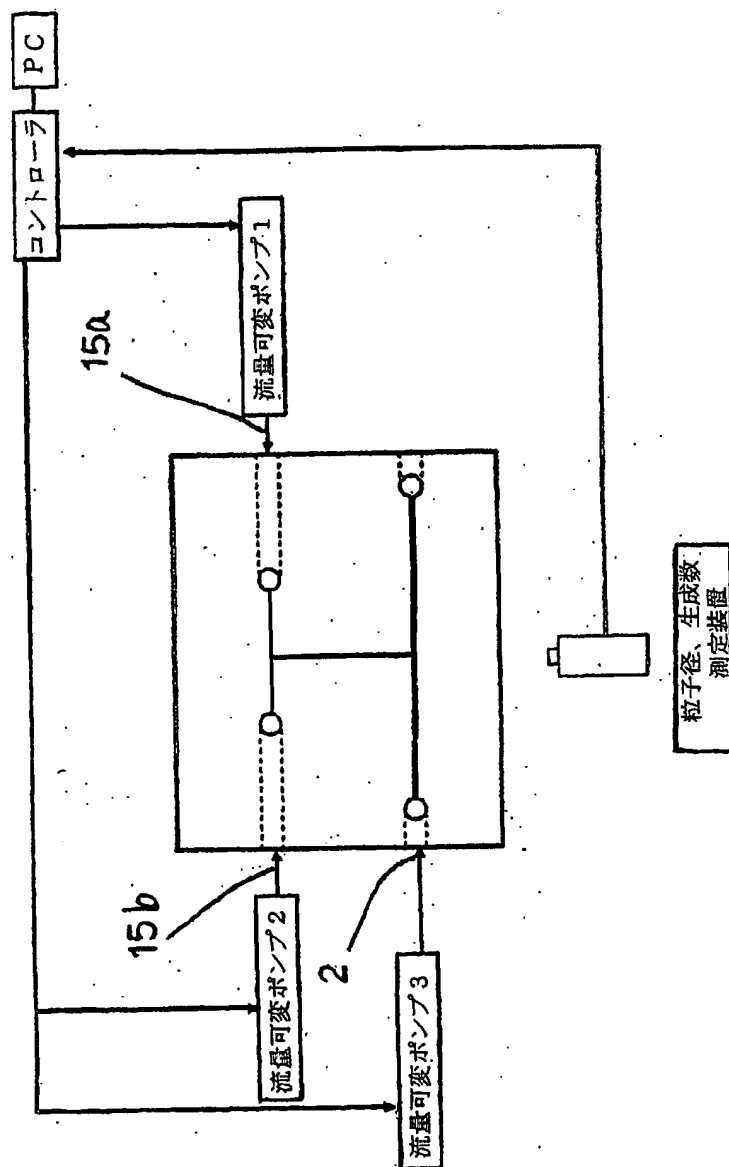
9 / 1 1

図 9



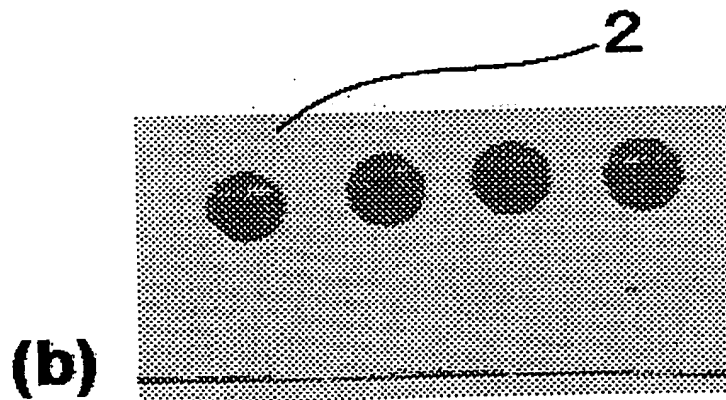
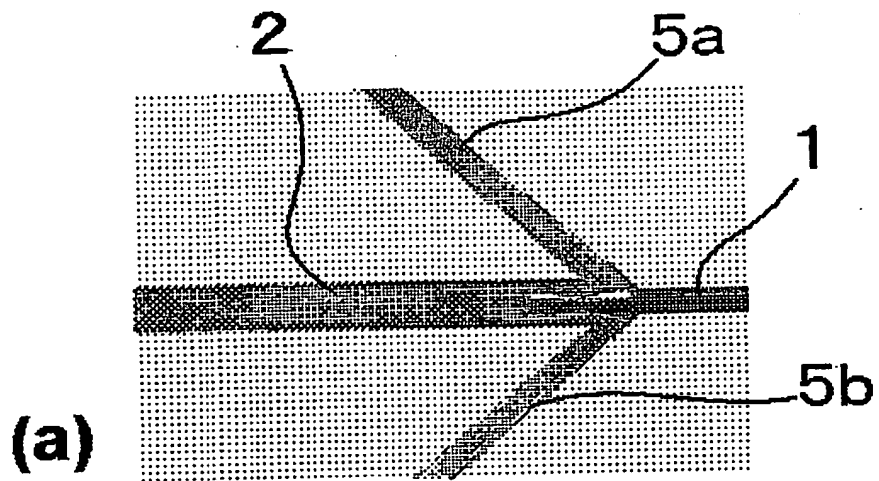
10 / 11

図 10.



11/11

図 11



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15592

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F2/32, 2/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F2/00-2/60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2003-290647 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 14 October, 2003 (14.10.03), Claims; Par. Nos. [0023], [0058] (Family: none)	1, 2, 7
E, A	JP 2004-59802 A (Japan Science and Technology Corp.), 26 February, 2004 (26.02.04), Claims (Family: none)	1-12
P, A	WO 03/37501 A (BASF COATINGS AG.), 08 May, 2003 (08.05.03), Claims & DE 10154045 A	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
26 February, 2004 (26.02.04)Date of mailing of the international search report
09 March, 2004 (09.03.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15592

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/07506 A (UNIV ILLINOIS FOUND), 01 February, 2001 (01.02.01), Claims & JP 2003-505260 A & EP 1214630 A & US 6488872 B	1-12
A	JP 2002-539150 A (CAPSULIS), 19 November, 2002 (19.11.02), Claims & WO 00/54749 A & FR 2790975 A & EP 1162950 A	1-12
A	WO 00/68300 A (MERCK PATENT GMBH.), 16 November, 2000 (16.11.00), Claims & JP 2002-544309 A & EP 1177243 B & US 6492471 B & DE 50001620 T2	1-12
A	JP 2001-181309 A (Mikuni Seisakusho Co., Ltd. and Fisheries), 03 July, 2001 (03.07.01), Claims (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ⁷ C08F2/32, 2/44		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ⁷ C08F2/00-2/60		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPI/L		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP 2003-290647 A(東洋インキ製造株式会社)2003.10.14 特許請求の範囲, [0023]及び[0058](ファミリーなし)	1, 2, 7
EA	JP 2004-59802 A(科学技術振興事業団)2004.02.26 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-12
PA	WO 03/37501 A(BASF COATINGS AG)2003.05.08 特許請求の範囲&DE 10154045 A	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	26.02.2004	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 吉澤 英一 電話番号 03-3581-1101 内線 3455
		4 J 9543

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 01/07506 A (UNIV ILLINOIS FOUND) 2001. 02. 01 特許請求の範囲&JP 2003-505260 A&EP 1214630A&US 6488872 B	1-12
A	JP 2002-539150 A (カプシュリース) 2002. 11. 19 特許請求の範囲&WO 00/54749 A&FR 2790975 A&EP 1162950 A	1-12
A	WO 00/68300 A (MERCK PATENT GMBH) 2000. 11. 16 特許請求の範囲&JP 2002-544309 A&EP 1177243 B&US 6492471 B&DE 50001620 T2	1-12
A	JP 2001-181309 A (農林水産省食品総合研究所長) 2001. 07. 03 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-12

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.